



**Etude de l' Oxydation de différents types
d'hydrocarbures par des procédés utilisant des
techniques de décharges électriques non- thermiques à
pression atmosphérique: application à la problématique
du démarrage à froid**

Michaël Redolfi

► **To cite this version:**

Michaël Redolfi. Etude de l' Oxydation de différents types d'hydrocarbures par des procédés utilisant des techniques de décharges électriques non- thermiques à pression atmosphérique: application à la problématique du démarrage à froid. Autre. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2007. Français. NNT: . tel-00358147

HAL Id: tel-00358147

<https://theses.hal.science/tel-00358147>

Submitted on 2 Feb 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS XIII - INSTITUT GALILÉE

THÈSE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS XIII

EN GÉNIE DES PROCÉDÉS

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT PAR

MICHAËL REDOLFI

LE 3 DÉCEMBRE 2007

**ÉTUDE DE L'OXYDATION DE DIFFÉRENTS TYPES D'HYDROCARBURES PAR
DES PROCÉDÉS UTILISANT DES TECHNIQUES DE DÉCHARGES
ÉLECTRIQUES NON-THERMIQUES À PRESSION ATMOSPHÉRIQUE :
APPLICATION À LA PROBLÉMATIQUE DU DÉMARRAGE À FROID**

JURY

M. STÉPHANE PASQUIERS,	RAPPORTEUR
M. ANTOINE ROUSSEAU,	RAPPORTEUR
MME ANNE BOURDON,	EXAMINATEUR
M. PIERRE VERVISCH,	EXAMINATEUR
M. EMMANUEL ODIC,	EXAMINATEUR
M. JEAN-FRANÇOIS BOCQUET,	EXAMINATEUR
M. XAVIER DUTEN,	CO-ENCADRANT
M. KHALED HASSOUNI,	DIRECTEUR DE THÈSE

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier le Professeur Jean-François BOCQUET, Directeur du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et de Hautes Pressions, qui m'a accueilli dans son laboratoire de recherche afin d'y préparer mon doctorat.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude au Professeur Khaled HASSOUNI, qui a encadré mon travail. Je lui suis reconnaissant pour la confiance qu'il a toujours su m'accorder, pour le partage des connaissances dont il m'a toujours fait profiter, pour sa disponibilité et sa gentillesse.

Je remercie sincèrement Monsieur Stéphane PASQUIERS, Directeur de recherche à l'Université Paris XI, d'avoir accepté de juger ce travail au titre de rapporteur avec beaucoup d'intérêt.

Je remercie également chaleureusement Monsieur Antoine ROUSSEAU, Chargé de Recherche à l'École Polytechnique, qui a mis ses compétences et sa disponibilité au service de l'évaluation de ce mémoire de thèse au titre de rapporteur.

Je suis également très honoré de la présence dans ce jury de Madame Anne BOURDON et de Messieurs Pierre VERVISCH et Emmanuel ODIC qui m'ont fait le plaisir d'accepter d'être les examinateurs de ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Xavier DUTEN pour m'avoir également encadré durant ces trois années et apporté ses connaissances.

Je ne saurais oublier Sylvain, Christophe, Najia, les stagiaires de Master et de BTS qui m'ont beaucoup aidé dans mon travail.

Je tiens également à saluer l'ensemble du laboratoire avec lequel j'ai vécu ces années de thèse dans les meilleures conditions possibles.

Je tiens tout particulièrement à remercier Delphine qui m'a aidé, soutenu et supporté pendant cette dernière année de thèse.

Je ne saurais terminer ces remerciements sans parler de ma famille et de Céline qui m'ont accompagné durant ces années de thèse.

Décembre 2007

Résumé

Ce travail a pour objectif d'explorer l'efficacité des procédés plasmas à oxyder les hydrocarbures émis à l'échappement moteur lors du démarrage à froid. Nous avons étudié la dégradation d'un composé modèle : l'acétylène. Nous avons montré qu'il était possible de l'oxyder quantitativement par des décharges pauvres en oxygène en utilisant une configuration Fil-Cylindre. Les principaux produits d'oxydation sont CO et CO₂. Une étude cinétique a montré que la principale voie d'élimination de l'acétylène est l'oxydation de celui-ci avec l'oxygène atomique. Nous avons également étudié la dégradation de composés plus complexes : le toluène et le naphthalène. La dégradation s'avère plus efficace pour le naphthalène que pour le toluène. Une dernière étude a montré que la nature d'un lit fixe de matériau (Al₂O₃, TiO₂...) au sein de la décharge pouvait affecter les performances du procédé d'oxydation en influençant le mécanisme de propagation de la décharge ou par le biais de la chimie de surface.

Décembre 2007

Mots Clés

Génie des procédés, plasma non-thermique à pression atmosphérique, décharge couronne pulsée, élimination d'hydrocarbures, précurseurs de suies, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Composés Organiques Volatils, lit fixe de matériau catalytique, synergie plasma-catalyse

Table des Matières

Remerciements	ii
Résumé	iv
Mots Clés	iv
Table des Matières	v
Liste des Figures	xi
Liste des Tableaux.....	xix
Liste des Équations	xxii
Liste des Réactions.....	xxv
Liste des Abréviations.....	xxvi
Introduction.....	1
Chapitre 1 - État de l'art et bibliographie.....	4
1.1 Introduction.....	4
1.2 Les hydrocarbures imbrûlés émis par les moteurs d'automobile	5
1.2.1 Introduction.....	5
1.2.2 Les différentes classes d'hydrocarbures imbrûlés HC.....	7
1.2.2.1 Les COV	7
1.2.2.2 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	7
1.2.2.3 Les particules de suies.....	8
1.2.3 Les sources principales d'hydrocarbures imbrûlés produits lors du démarrage à froid	10
1.2.4 Quantification des émissions d'hydrocarbures imbrûlés par les moteurs essence et diesel.....	11

1.2.5	Réglementation européenne sur les émissions des polluants automobiles.....	13
1.2.6	Réduction des émissions de polluants	15
1.2.6.1	Le filtre à particules pour les moteurs au diesel.....	16
1.2.6.2	La Catalyse Trois Voies pour les moteurs à essence.....	17
1.2.7	Conclusions	19
1.3	Généralités sur les plasmas	19
1.3.1	Définitions	19
1.3.2	Classification des plasmas	21
1.3.3	Phénomènes collisionnels dans les plasmas	23
1.3.4	Génération des décharges non thermiques à pression atmosphérique.....	27
1.3.4.1	Les avalanches d'électrons.....	27
1.3.4.2	Les streamers.....	29
1.3.4.3	La décharge couronne positive comme source de streamers	32
1.3.5	Conclusions	36
1.4	Procédés plasma non thermiques pour l'oxydation des HC	37
1.4.1.1	Espèces actives produites dans les décharges	38
1.4.1.2	Définition de coût énergétique de dégradation, du taux résiduel de dégradation et des rendements d'oxydation en CO et CO ₂	39
1.4.1.3	État de l'art sur l'oxydation de l'acétylène, du toluène et du naphthalène.....	43
1.5	Destruction des HC produits lors du démarrage à froid dans un réacteur plasma à pression atmosphérique avec un lit fixe de matériau	51
1.5.1	Introduction.....	51
1.5.2	Les différents types de matériaux utilisés dans les lits fixes	54
1.5.2.1	Association décharge plasma et matériaux poreux : Exemple de l'alumine	54
1.5.2.2	Association décharge plasma et catalyseurs d'oxydation : Exemple du dioxyde de titane.....	56

1.5.2.3	Association décharge plasma et de catalyseurs d'oxydation : Exemple des métaux nobles.....	60
1.5.2.4	Association de décharges et de matériaux à forte permittivité diélectrique	61
1.5.3	Conclusions	62
1.6	Présentation de l'étude à mener	63
Chapitre 2 - Matériels et méthodes		66
2.1	Introduction.....	66
2.2	Montage expérimental et description des différents types de réacteur	66
2.2.1	Alimentation impulsionnelle	68
2.2.2	Réacteurs Multi-Pointes-Plan, Fil-Cylindre et Fil-Cylindre Packed Bed	69
2.2.3	Injection de gaz et polluant.....	72
2.3	Outils de caractérisation électrique de la décharge étudiée	75
2.4	Outils de caractérisation physico-chimiques	78
2.4.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	79
2.4.2	Spectroscopie d'absorption UV	81
2.4.3	Chromatographie en phase gazeuse (GC).....	83
2.4.4	Analyse par spectroscopie de masse (GC-MS)	86
2.4.5	Analyseur de CO ₂ et CO.....	88
2.4.6	Analyse des solides par Microscope Electronique à Balayage	89
2.4.7	Analyse des solides par BET	90
2.5	Conclusions.....	90
Chapitre 3 - Étude expérimentale et numérique de la réactivité de l'acétylène dans un mélange N ₂ /O ₂ dans les décharges couronnes pulsées Multi-Pointes-Plan et Fil-Cylindre.....		92
3.1	Introduction.....	92
3.2	Étude expérimentale de l'oxydation de l'acétylène.....	94
3.2.1	Effet de l'énergie spécifique sur la dégradation de l'acétylène dans une décharge couronne de type Multi-Pointes-Plan et Fil-Cylindre	94

3.2.2	Sous-produits issus de l'oxydation de l'acétylène.....	100
3.2.3	Mesure de la concentration d'ozone en sortie de cellule de décharge.....	102
3.3	Comparaison de la réactivité de l'acétylène, l'éthylène et l'éthane	104
3.3.1	Comparaison en fonction de l'énergie spécifique	104
3.3.2	Comparaison en termes de production en CO et CO ₂	106
3.3.3	Comparaison en fonction de la concentration initiale en oxygène.....	108
3.3.4	Conclusions	109
3.4	Étude numérique de l'oxydation de l'acétylène	110
3.4.1	Présentation du modèle.....	110
3.4.1.1	Modèle du réacteur.....	110
3.4.1.2	Modèle chimique.....	114
3.4.2	Résultats.....	119
3.4.2.1	Calcul des densités d'espèces dans un filament durant une période.....	120
3.4.2.2	Analyse des chemins réactionnels prédominants	124
3.4.2.3	Calcul des concentrations globales des espèces majoritaires durant le temps de résidence dans le réacteur.....	132
3.4.2.4	Etude de la variation de la concentration d'ozone en fonction de la concentration cumulée d'oxygène atomique dans le volume du réacteur MPP.....	134
3.4.2.5	Comparaison des résultats expérimentaux et numériques	139
3.4.2.6	Conclusions sur les résultats du modèle.....	143
Chapitre 4 - Étude expérimentales du toluène et du naphtalène dans un mélange		
	N ₂ /O ₂ dans la décharge couronne pulsée Fil-Cylindre	145
4.1	Introduction.....	145
4.2	Effet de l'énergie spécifique sur la dégradation du toluène et du naphtalène et la production de CO et CO ₂ dans une décharge couronne de type Fil-Cylindre	146

4.3	Autres produits de décomposition issus de la dégradation du toluène et du naphthalène	149
4.4	Effet du débit de gaz introduit sur la dégradation du naphthalène	154
4.5	Effet de la concentration de la vapeur d'eau sur la dégradation du naphthalène	156
4.6	Traitement thermique des dépôts solides issus de la dégradation du naphthalène	159
4.7	Proposition de mécanismes réactionnels menant aux produits présents dans les dépôts solides issus de la dégradation du toluène et du naphthalène	163
4.8	Conclusions.....	170
4.9	Vers un procédé couronne pulsée couplé avec un lit fixe pour améliorer la dégradation d'un hydrocarbure.....	171
Chapitre 5 - Étude préliminaire sur l'association du procédé couronne pulsée / lit fixe pour la dégradation de C_2H_2		
		174
5.1	Phénomènes d' <i>adsorption</i> / <i>désorption</i> sous décharge électrique	176
5.1.1	Temps caractéristique de saturation des lits adsorbants	176
5.1.2	Etude du traitement par décharge électrique d'acétylène adsorbé dans un lit d'alumine	177
5.1.3	Influence de la porosité de l'alumine sur l'extraction de l'acétylène chargé dans le lit fixe	181
5.1.4	Influence de la porosité de l'alumine sur la dégradation de l'acétylène assistée par plasma	183
5.2	Dégradation de C_2H_2 avec une décharge dans un lit fixe de TiO_2 / SiO_2	185
5.3	Influence du matériau sur la dégradation et la sélectivité en CO et CO_2	191
5.3.1	Influence de la densité d'énergie sur la concentration d'acétylène en fonction de la nature du matériau du lit fixe.....	191
5.3.2	Influence de la densité d'énergie sur la concentration en CO et CO_2 en fonction de la nature du matériau du lit fixe	192
5.4	Influence de la température sur la dégradation de C_2H_2	193
5.5	Conclusions.....	196
Conclusions et perspectives		199

Bibliographie.....203

Annexes.....210

Liste des Figures

Figure 1-1	A gauche, formation des particules de suies à partir d'alcanes, d'hydrocarbures aromatiques et poly-aromatiques. A droite, granulométrie des différents types de poussière (Aggadi 2006).....	9
Figure 1-2	Émissions des HC à la sortie d'un moteur essence lors du démarrage à froid (Arnold 1997).....	11
Figure 1-3	Composition en COV des émissions des véhicules sans catalyseur à différentes phase de test (Schmitz 2000).....	12
Figure 1-4	En haut, évolution des normes anti-pollution européennes (limites d'émissions des véhicules automobiles). En bas, évolution prévue des émissions de polluants automobile en Europe (Pinchon 2003).....	14
Figure 1-5	Le Catalyseur Trois Voies (Gandhi 2003)	17
Figure 1-6	Classification des plasmas (température des électrons en fonction de la densité des électrons) (Tendero 2006).....	22
Figure 1-7	Schéma de principe montrant le lien entre une constante de vitesse et l'intégrale de recouvrement entre la section efficace de collision et la fdee (Aggadi 2006).....	26
Figure 1-8	Représentation d'une avalanche d'électrons entre deux électrodes.....	28
Figure 1-9	Évolution des coefficients d'ionisation et d'attachement en fonction du champ électrique réduit dans l'air (Raether 1964).....	29
Figure 1-10	Micro-décharge se développant à ses deux extrémités avec un streamer anodique et un streamer cathodique (Hassouni 2004).....	31
Figure 1-11	Principe de la décharge couronne	33
Figure 1-12	Mécanisme de propagation d'un streamer positif (Sigmond 1984).....	36
Figure 1-13	Processus réactionnels des radicaux.....	38
Figure 1-14	Acides et aldéhydes identifiés dans la phase gaz en post décharge (Guaïtella 2006)	47
Figure 1-15	A gauche, variation de la concentration résiduelle en toluène en fonction de l'énergie spécifique et à droite, évolution de la concentration de toluène, des oxydes de carbone et du	

	benzaldéhyde en fonction de l'énergie déposée dans une DBD d'air (Blin-Simiand 2007).....	48
Figure 1-16	Chemins réactionnels de dégradation du toluène dans une décharge couronne positive. Toluène = 150 ppm, Température = 300 K (Van Durme 2007)	50
Figure 1-17	A gauche, techniques successives (Khacef 2005).....	52
Figure 1-18	Système prototype plasma catalyseur monté sur véhicule (Khacef 2005).....	52
Figure 1-19	Réacteur à lit fixe (Packed Bed).....	53
Figure 1-20	A gauche, comparaison des différents réacteurs plasma pour la décomposition de 200 ppm benzène. A droite, comparaison des sélectivités de CO et CO ₂ pour différents réacteurs plasma (Kim 2004).....	53
Figure 2-1	Schéma général du dispositif expérimental	67
Figure 2-2	Photo de la vue d'ensemble du dispositif expérimental.....	68
Figure 2-3	Alimentation impulsionnelle connectée à la cellule de décharge	69
Figure 2-4	A gauche, le réacteur Multi-Pointes-Plan (MPP). Au milieu, le réacteur Fil-Cylindre (FC). A droite, le réacteur Fil-Cylindre Packed Bed (FCPB). En violet, le plasma, en rouge, les gaz d'alimentation, en rose, le gaz traité par la décharge et en gris le lit de billes.	71
Figure 2-5	Principe de l'imprégnation du dioxyde de titane sur la silice	72
Figure 2-6	Principe de l'introduction de vapeur saturante de naphtalène, à gauche et du toluène, à droite	74
Figure 2-7	Courbe de calibration permettant de relier la concentration (pression de vapeur) en polluant en fonction de la température ambiante	75
Figure 2-8	Caractéristiques électriques de la décharge discontinue dans les configurations MPP et FC : tension, courant délivrés dans un pulse.....	77
Figure 2-9	Spectre FTIR de produits de références. En bleu : méthanol de référence, en vert : éthanol de référence, en pourpre : formaldéhyde de référence et en rouge : acétaldéhyde de référence.	81
Figure 2-10	Principe de la réduction de l'ozone par les ions iodures.....	83

Figure 2-11	Exemple de courbe de calibration permettant de relier l'intensité détectée par le chromatogramme à la concentration en acétylène	84
Figure 2-12	Exemple de Spectre GC de produits de référence.....	85
Figure 2-13	Principe du MEB. e_r = électrons rétrodiffusés, e_s = électrons secondaires	89
Figure 3-1	Variation du taux d'acétylène résiduel en fonction de l'énergie spécifique et du type de réacteur. Débit = 100 sccm, O_2 = 5%, Acétylène = 1000 ppmc	95
Figure 3-2	Variation du rendement en CO et CO_2 en fonction de l'énergie spécifique et du type de réacteur. Tension : 20 kV, Pression = 1 atm, Débit = 100 sccm, O_2 = 5%, C_2H_2 = 1000 ppmc	100
Figure 3-3	Spectre FTIR de la phase gaz en post décharge du traitement de l'acétylène. En rouge : formaldéhyde de référence, en noir : acétylène de référence et en bleu l'acétylène traité.	101
Figure 3-4	A gauche, variation de la concentration en ozone en fonction de l'énergie spécifique dans 5 % d'oxygène. A droite, variation de la concentration en ozone en fonction de la concentration en oxygène à 150 J.L ⁻¹ . Température = 300 K, Débit = 100 sccm.....	102
Figure 3-5	Variation de la concentration en ozone en fonction de la concentration en acétylène. Température = 300 K, Débit = 100 sccm, O_2 = 5%, Énergie spécifique = 200 J.L ⁻¹	103
Figure 3-6	Variation de l'acétylène, de l'éthylène et de l'éthane résiduel en fonction de l'énergie spécifique. Température = 300 K, Débit = 100 sccm, O_2 = 5%, polluant = 1000 ppmc.....	105
Figure 3-7	A gauche, variation du rendement de CO en fonction de l'énergie spécifique, du débit total et de la concentration en oxygène. A droite, variation du rendement de CO_2 en fonction de l'énergie spécifique, du débit total et de la concentration en oxygène. Température = 373 K, Débit = 100 sccm, O_2 = 5%, polluant = 1000 ppmc.....	107
Figure 3-8	Variation du coût énergétique en fonction de la concentration en oxygène. Température = 300 K, Débit = 100 sccm, polluant = 1000 ppmc, Énergie spécifique = 150 J.L ⁻¹	108
Figure 3-9	Représentation d'une décharge filamentaire en rose. La zone blanche représente la région à l'extérieur de la décharge	111
Figure 3-10	Chemins réactionnels de l'oxydation de l'acétylène.....	118

Figure 3-11	Évolution temporelle des espèces oxydantes et des électrons durant le pulse de décharge en post-décharge	121
Figure 3-12	Évolution temporelle des espèces oxydantes et des électrons durant le pulse de décharge en post-décharge	122
Figure 3-13	Évolution temporelle de l'acétylène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du cétène et du formaldéhyde	123
Figure 3-14	Évolution des vitesses de réaction de production d'ozone en fonction du temps	124
Figure 3-15	Évolution temporelle des vitesses de réaction des espèces oxydantes et des électrons durant le pulse de décharge en post-décharge.....	125
Figure 3-16	Évolution des vitesses de réaction de production des radicaux hydroxyles en fonction du temps.....	126
Figure 3-17	Évolution des vitesses de réaction de consommation des radicaux hydroxyles en fonction du temps.....	126
Figure 3-18	Évolution des vitesses de réaction de consommation de l'acétylène par les atomes d'oxygène et des radicaux hydroxyles en fonction du temps.....	128
Figure 3-19	Évolution des principales vitesses de réaction de production du monoxyde de carbone en fonction du temps	129
Figure 3-20	Évolution des principales vitesses de réaction de production du dioxyde de carbone en fonction du temps	130
Figure 3-21	Évolution des principales vitesses de réaction de production du formaldéhyde en fonction du temps	131
Figure 3-22	Variations temporelle des moyennes sur l'ensemble du réacteur des fractions molaires d'acétylène et des principaux produits résultant de sa conversion	133
Figure 3-23	Variation de la concentration d'ozone en fonction de la concentration en oxygène atomique cumulé dans le volume du réacteur. Conditions : 5 % d'O ₂ et 1000 ppmc de C ₂ H ₂	136
Figure 3-24	Variation de la concentration d'ozone en fonction de la concentration en oxygène atomique cumulé dans le volume du réacteur. Conditions : 5 % d'O ₂ et 150 J.L ⁻¹	137
Figure 3-25	Variation des vitesses de consommation de l'ozone en fonction du temps durant un pulse.....	138
Figure 3-26	Variation de la concentration d'ozone en fonction de la concentration en oxygène atomique cumulé dans le volume du réacteur. Conditions : 150 J.L ⁻¹ et 1000 ppmc de C ₂ H ₂	139

Figure 3-27	Variation du taux d'acétylène résiduel en fonction de l'énergie spécifique calculé à partir du modèle. Temps de séjour = 17 s, O ₂ = 5%, acétylène = 1000 ppmc 140
Figure 3-28	Variation du rendement en CO et CO ₂ en fonction de l'énergie spécifique calculé à partir du modèle. Temps de séjour = 17 s, O ₂ = 5%, acétylène = 1000 ppmc 141
Figure 3-29	Variation de la concentration en ozone en fonction de la concentration en acétylène. Température 300 K, Débit = 100 sccm, O ₂ = 5%, Énergie spécifique = 150 J.L ⁻¹ 143
Figure 4-1	Variation du taux de naphthalène et du taux de toluène résiduel en fonction de l'énergie spécifique dans le réacteur Fil-Cylindre. Température 373 K, Débit = 100 sccm, O ₂ = 5%, polluant = 1000 ppmc 146
Figure 4-2	A gauche, variation du rendement en CO en fonction de l'énergie spécifique dans le réacteur Fil-Cylindre dans le cas du naphthalène et du toluène. A droite, variation du rendement en CO ₂ . Température 373 K, Débit = 100 sccm, O ₂ = 5%, polluant = 1000 ppmc 148
Figure 4-3	A gauche, spectre GC de la phase gaz en post décharge du traitement du naphthalène. A droite, spectre GC de la phase gaz en post décharge du traitement du toluène. Colonne capillaire C5C12. Echantillon : 5 mL. Rampe de température du four : 30 °C. Gaz porteur : N ₂ , 1 bar. Injecteur : Split 100 sccm, 200 °C. Détecteur : FID, 250 °C 149
Figure 4-4	A gauche, Spectre FTIR de l'effluent gazeux chargé en naphthalène en sortie de la cellule de décharge. En rouge, le naphthalène témoin et en noir l'effluent gazeux traité par la décharge. A droite, Spectre FTIR de l'effluent gazeux chargé en toluène en sortie de la cellule de décharge. En rouge, le toluène témoin et en noir l'effluent gazeux traité par la décharge..... 151
Figure 4-5	Spectre FTIR du dépôt issu du traitement du toluène et du naphthalène. Dépôt sur les parois en verre du réacteur Multi-Pointes-Plan..... 152
Figure 4-6	A gauche, spectre GC-MS du dépôt issu du traitement du naphthalène. A droite, spectre GC-MS du dépôt issu du traitement du toluène. Colonne capillaire. Echantillon : 1 µL dépôt / MeOH. Rampe de température du four : 35 °C – 300 °C, 3 °C.mn ⁻¹ . Gaz porteur : N ₂ , 1 bar. Injecteur : Split 100 sccm, 350 °C. Détecteur : FID, 325 °C 153

Figure 4-7	Variation du taux du naphthalène résiduel en fonction de l'énergie spécifique, du débit total et de la concentration en oxygène. Configuration MPP. Température 373 K, naphthalène = 1000 ppmc.....	155
Figure 4-8	A gauche, variation du rendement en CO en fonction de l'énergie, du débit total et de la concentration en oxygène. A droite, Variation du rendement en CO ₂ en fonction de l'énergie spécifique, du débit total et de la concentration en oxygène. Configuration MPP. Température 373 K, naphthalène = 1000 ppmc, énergie spécifique = 200 J.L ⁻¹	156
Figure 4-9	A gauche, Variation du taux de naphthalène résiduel en fonction de la quantité d'eau injectée. A droite, Variation du rendement en CO ₂ en fonction de la quantité d'eau injectée. Température = 373 K, Débit = 100 sccm, O ₂ = 5%, naphthalène = 1000 ppmc.....	157
Figure 4-10	Variation du rendement en CO en fonction de la quantité d'eau injectée. Température = 373 K, Débit = 100 sccm, O ₂ = 5%, naphthalène = 1000 ppmc.....	158
Figure 4-11	Variation des concentrations relatives de l'oxygène atomique et de radicaux hydroxyles en fonction de la concentration d'eau injectée dans le gaz de charge	159
Figure 4-12	Dispositif expérimental permettant l'oxydation du dépôt à haute température	160
Figure 4-13	A gauche, taux de CO et CO ₂ dans le gaz résultant du traitement catalytique des dépôts formés lors de l'oxydation du naphthalène sous décharge électrique. Le dépôt obtenu sur des billes de silice a été mis en contact avec des un lit fixe d'alumine et porté à 800 K. A droite, Spectre FTIR du traitement par plasma du dépôt présent sur les parois du réacteur	161
Figure 4-14	Équation bilan de la synthèse chimique industrielle de l'anhydride phtalique.....	164
Figure 4-15	Voie aérobie de dégradation bactérienne du naphthalène.....	165
Figure 4-16	Voie d'ozonation du pyrène	166
Figure 4-17	Schéma réactionnel de l'oxydation du naphthalène. Les produits détectés dans nos dépôts sont encadrés en rouge	169
Figure 4-18	Schéma réactionnel de l'oxydation du toluène. Les produits détectés dans nos dépôts sont encadrés en rouge	170

Figure 5-1	Adsorption de l'acétylène, de CO et de CO ₂ sur l'alumine haute porosité	177
Figure 5-2	Mode opératoire utilisé pour l'étude de la désorption de l'acétylène sous décharge électrique.	178
Figure 5-3	Concentration de C ₂ H ₂ en fonction du temps pour différentes énergies spécifiques à 300 K	179
Figure 5-4	Concentration de C ₂ H ₂ en fonction du temps à faible énergie (20 J.L ⁻¹) à 300 K	180
Figure 5-5	Concentrations de C ₂ H ₂ en fonction du temps à 300 K et de la porosité de Al ₂ O ₃ , énergie spécifique = 20 J.L ⁻¹	182
Figure 5-6	Concentrations de C ₂ H ₂ en fonction du temps à 300 K et de la porosité de Al ₂ O ₃ , énergie spécifique = 20 J.L ⁻¹	184
Figure 5-7	A gauche, concentrations de CO en fonction du temps à 300 K et de la porosité de Al ₂ O ₃ , énergie spécifique = 20 J.L ⁻¹ . A droite, concentrations de CO ₂ en fonction du temps	185
Figure 5-8	Concentration de C ₂ H ₂ en fonction du temps et du type de lit fixe à 300 K. Énergie spécifique = 20 J.L ⁻¹	187
Figure 5-9	Influence de la variation de l'énergie spécifique sur la concentration d'ozone en sortie du réacteur de traitement dans les configurations suivantes : Fil-Cylindre, Fil/cylindre + billes de silice, Fil/cylindre + billes de silice recouverte de TiO ₂ . Le débit du gaz, composé de N ₂ et 20 % d'O ₂ est fixé à 100 sccm	190
Figure 5-10	Variation du taux d'acétylène résiduel en fonction de l'énergie spécifique et du Lit Fixe. Température = 300 K, Débit = 100 sccm, O ₂ = 5%, acétylène = 1000 ppmc	192
Figure 5-11	Variation du rendement de CO et en CO ₂ en fonction de l'énergie spécifique et du Lit Fixe. Température = 300 K, Débit = 100 sccm, O ₂ = 5%, C ₂ H ₂ = 1000 ppmc	193
Figure 5-12	Concentration de C ₂ H ₂ en fonction de la température pour Al ₂ O ₃ (GP), énergie spécifique = 20 J.L ⁻¹	194
Figure 5-13	Conversion de C ₂ H ₂ en fonction des conditions opératoires : 520 K, 520 K + alumine, 520 K + alumine + platine, 520 K + alumine + platine + 20 J.L ⁻¹ , 520 K + alumine + platine + 50 J.L ⁻¹	195
Figure 5-14	Concentration de CO ₂ produit lors de la dégradation de l'acétylène sur l'alumine imprégné de platine en fonction des conditions opératoires : 520 K sans oxygène, 520 K	

avec 5 % d'oxygène, 520 K avec 5 % d'oxygène + 20 J.L ⁻¹ ,	
520 K avec 5 % d'oxygène + 50 J.L ⁻¹	196

Liste des Tableaux

Tableau 1-1	Exemple de composés de type HAP	8
Tableau 1-2	Composition des principaux polluants carbonés en sortie d'échappement d'automobile en fonction du type de moteur (Enjalbert 2005).....	13
Tableau 1-3	Protocole de Göteborg. Emissions permises de COV en Europe en 2010 et réduction équivalente de ces émissions en comparaison avec 1998 pour chaque pays	15
Tableau 1-4	Principaux types de collisions inélastiques dans un plasma (Braithwaite 2000).....	24
Tableau 1-5	Énergies de dissociation, d'ionisation de vibration et de rotation des molécules rencontrées dans les plasmas d'air	25
Tableau 1-6	Grandeurs caractéristiques d'un filament de plasma dans une DBD (Guaïtella 2006)	32
Tableau 1-7	Caractéristiques physiques de la décharge couronne (Sigmond 1984).....	36
Tableau 1-8	Espèces actives majoritaires présentes en phase gaz en décharge couronne et DBD (Kim 2004; Tendero 2006)	38
Tableau 1-9	Efficacité de différents procédés plasma impliquant les décharges couronnes et DBD sur la destruction de COV à différentes concentrations à température ambiante	44
Tableau 1-10	Liste des COV pour lesquels des mesures sont conseillées par la Directive n° 2002/3/CE	46
Tableau 1-11	Exemple de sous produits obtenus en sortie de réacteur DBD lors du traitement du toluène dans une décharge d'air	48
Tableau 1-12	Efficacité de différents procédés plasma impliquant les décharges couronnes et DBD sur la destruction du toluène dans l'air à température ambiante	49
Tableau 1-13	Propriétés physique des matériaux utilisés comme lit fixe	54
Tableau 1-14	Efficacité des billes d'alumine γ poreuses par rapport à l'alumine α peu poreuse sur la conversion des hydrocarbures et sur la sélectivité en CO ₂ . Réacteur DBD, plasma d'air	55
Tableau 1-15	Efficacité du dioxyde de titane déposé sur des billes de silice sur la conversion du toluène et du benzène et sur la	

	sélectivité en CO ₂ . Réacteur DBD, plasma d'air, température ambiante	57
Tableau 1-16	Comparaison de l'efficacité du dioxyde de titane déposé sur des billes de silice et des billes de silice non-enduites sur la conversion du toluène et de l'acétone et sur la sélectivité en CO ₂ . Réacteur DBD, plasma d'air, température ambiante.....	58
Tableau 1-17	Efficacité du dioxyde de titane déposé sur l'alumine par rapport au dioxyde de titane déposé sur la silice sur la conversion du toluène et sur la sélectivité en CO ₂ . Réacteur DBD, plasma d'air, température ambiante.....	59
Tableau 1-18	Efficacité du dioxyde de titane déposé sur les parois du réacteur sur la conversion de l'acétaldéhyde et sur la sélectivité en CO ₂ . Réacteur DBD, plasma d'air.....	60
Tableau 1-19	Efficacité du platine déposé sur de l'alumine ou sur un monolithe sur la conversion de COV et sur la sélectivité en CO ₂ . Réacteur DBD, plasma d'air.....	61
Tableau 1-20	Efficacité de matériaux ferroélectriques sur la conversion de COV et sur la sélectivité en CO ₂ . Réacteur DBD, plasma d'air	62
Tableau 2-1	Différentes caractéristiques des réacteurs utilisés.....	71
Tableau 2-2	Conditions expérimentales du réacteur et composition des gaz d'alimentation.....	75
Tableau 2-3	Conditions expérimentales du réacteur et composition du gaz d'alimentation.....	78
Tableau 2-4	Valeurs des incertitudes (de type A) de mesures du GC-FID, des analyseurs de CO ₂ et CO et des débitmètres.....	79
Tableau 2-5	Conditions expérimentales de réalisation des chromatogrammes et caractéristiques des colonnes utilisées.....	86
Tableau 3-1	Valeurs des constantes de vitesse et des paramètres physiques utilisé pour le calcul théorique de β pour l'oxydation de l'acétylène par l'oxygène atomique dans les configurations MPP 300 K, FC 300 K et FC 373 K.....	97
Tableau 3-2	Valeurs des coûts énergétiques d'élimination β calculés et expérimentaux et nombre de streamers dans la décharge théorique et expérimental dans les configurations MPP 300 K, FC 300 K et FC 373 K.....	99
Tableau 3-3	Valeurs des constantes de vitesse et des paramètres physiques utilisé pour le calcul théorique de β pour l'oxydation de	

	l'acétylène, de l'éthylène et de l'éthane par l'oxygène atomique	106
Tableau 3-4	Conditions physiques utilisées dans la simulation numérique	119
Tableau 3-5	Principales espèces oxydantes produites dans la décharge d'air-acétylène	127
Tableau 3-6	Principales espèces carbonées stables prenant place dans la décharge d'air-acétylène	132
Tableau 3-7	Variation de la concentration en ozone en fonction de la concentration en oxygène. Énergie spécifique = 150 J.L^{-1}	142
Tableau 3-8	Variation de la concentration en ozone en fonction de l'énergie spécifique. $\text{O}_2 = 5 \%$	142
Tableau 4-1	Valeurs des constantes de vitesse et des paramètres physiques utilisées pour le calcul théorique de β pour l'oxydation du toluène et du naphthalène par l'oxygène atomique	147
Tableau 4-2	Structures chimiques obtenues lors de la décomposition du toluène et du naphthalène	154
Tableau 4-3	Bilan carbone entre la quantité de naphthalène introduit, de la somme des quantités de CO et de CO_2 provenant du traitement du naphthalène par la décharge et du traitement thermique du dépôt	162
Tableau 4-4	Récapitulatif des coûts énergétiques de dégradation, des rendements en CO et CO_2 pour chaque molécule étudiée dans une configuration donnée	172
Tableau 5-1	Bilan carbone entre la quantité d'acétylène adsorbée et la somme des quantités d'acétylène désorbée, de CO et de CO_2	181
Tableau 5-2	Volume des pores, diamètre des pores et surface spécifique des billes d'alumine déterminé par BET	181
Tableau 5-3	Volume des pores et surface spécifique des billes de silice et de silice recouverte de dioxyde de titane déterminé par BET	186

Liste des Équations

$$C_n H_m + \left(n + \frac{m}{4}\right) O_2 \rightarrow n CO_2 + \frac{m}{2} H_2 O$$

Équation 1-1 5

$$\varphi = \frac{\left(\frac{[C_n H_m]}{[O_2]}\right)_{réel}}{\left(\frac{[C_n H_m]}{[O_2]}\right)_{stoéchiométrique}} = \frac{\left(\frac{[C_n H_m]}{[O_2]}\right)_{réel}}{\frac{1}{n + \frac{m}{4}}}$$

Équation 1-2 5

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_0 + \sum_{ions} n_i}$$

Équation 1-3 20

$$\sum_{ions} z_i n_i - n_e = 0$$

Équation 1-4 20

$$\vec{j} = \sum_{ions} z_i e n_i \vec{v}_i - e n_e \vec{v}_e$$

Équation 1-6 21

$$r_c = \int_{\varepsilon} dr_c = \int_{\varepsilon} v_e(\varepsilon) \sigma(\varepsilon) f(\varepsilon) n n_e d\varepsilon$$

Équation 1-7 25

$$r_c = n n_e \int_{\varepsilon} v_e(\varepsilon) \sigma(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = k_c n n_e$$

Équation 1-8 25

$$k = k_0 T^n e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Équation 1-9 26

$$n_e = n_e^0 e^{Ft}$$

Équation 1-10 28

$$\text{Taux résiduel} = \frac{[C_m H_n]}{[C_m H_n]_{initial}} \times 100$$

Équation 1-11 39

$$\text{Rendement en } CO_2 = \frac{[CO_2]}{m[C_m H_n]_{initial}} \times 100$$

Équation 1-12 39

$$\text{Rendement en } CO = \frac{[CO]}{m[C_m H_n]_{initial}} \times 100$$

Équation 1-13 39

$$Energie\ spécifique = \frac{P}{D} \quad \text{Équation 1-14 40}$$

$$v_{1-8} = k_1 n_M n_e = k P_v \quad \text{Équation 1-15 41}$$

$$\frac{d[X]}{dt} = -\frac{k_2 k P_v}{k_3 [M]} [X] \quad \text{Équation 1-16 42}$$

$$\frac{[X]}{[X]_0} = e^{-\frac{E}{\beta}} \quad \text{Équation 1-17 42}$$

$$\beta = \frac{k_3 [M]}{k_2 k} \quad \text{Équation 1-18 42}$$

$$\beta = \frac{k_3 P}{k_2 k_1 n_e D t} \quad \text{Équation 1-19 42}$$

$$\ln(\beta) = A + \frac{B}{T} \quad \text{Équation 1-20 42}$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon L C} \quad \text{Équation 2-1 81}$$

$$[O_3] = -\frac{1}{\varepsilon L} \lg \frac{I}{I_0} \quad \text{Équation 2-2 82}$$

$$[O_3] = \frac{4.10^4 V_{S_2O_3^{2-}} [S_2O_3^{2-}] T}{V_{gaz} P} \quad \text{Équation 2-3 82}$$

$$Surface\ spécifique = \frac{Surface\ échantillon}{m_{échantillon}} \quad \text{Équation 2-4 90}$$

$$\beta = \frac{k_3 P V_{réacteur}}{k_2 k_1 n_e D t N V_{streamers}} \quad \text{Équation 3-1 97}$$

$$R_s^d = -2D_s \frac{c_s^d - c_s^{pd}}{(r_d + r_{pd})} \frac{S_d^l}{V_d} \quad \text{Équation 3-2 111}$$

$$R_s^{pd} = 2D_s \frac{c_s^d - c_s^{pd}}{(r_d + r_{pd})} \frac{S_d^l}{V_{pd}} \quad \text{Équation 3-3 112}$$

$$\frac{dc_s^d}{dt} = W_s^d + R_s^d \quad \text{Équation 3-4 113}$$

$$\frac{dc_s^{pd}}{dt} = W_s^{pd} + R_s^{pd}$$

Équation 3-5 113

$$\frac{dn_e^{\varepsilon_e}}{dt} = P_{el} - \sum_{collisions} \alpha_c^e v_c E_c^{th}$$

Équation 3-6 113

$$P_{el} = \frac{E_{pulse}}{300} \frac{1}{\tau_{pulse} V_d}$$

Équation 3-7 114

$$C_{O_3} = k t_p C_{total} \frac{V_{streamer}}{V_{total}} \frac{\int_t C_O dt}{t_p} t_s$$

Équation 3-8 134

$$C_{O_3} = k t_p C_{total} \frac{V_{streamer}}{V_{total}} C_{O_{cumulé}}$$

Équation 3-9 134

$$[Naphtalène] = [CO]_{gaz} + [CO_2]_{gaz} + [CO]_{dépôt} + [CO_2]_{dépôt}$$

Équation 4-1 161

$$[Acétylène]_{adsorbé} = [Acétylène]_{désorbé} + [CO_2] + [CO] + \varepsilon_c$$

Équation 5-1 180

Liste des Réactions

$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	Réaction 1-1 18
$C_xH_y + \left(x + \frac{y}{4}\right)O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O$	Réaction 1-2 18
$CO + NO \rightarrow CO_2 + \frac{1}{2}N_2$	Réaction 1-3 18
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Réaction 1-4 18
$C_xH_y + 2xH_2O \rightarrow xCO_2 + \left(2x + \frac{y}{2}\right)H_2$	Réaction 1-5 18
$h\nu + A \rightarrow A^+ + e^-$	Réaction 1-6 27
$A^+ + 2e^- \rightarrow A + e^-$	Réaction 1-7 27
$e + M \xrightarrow{k_1} R$	Réaction 1-8 41
$X + R \xrightarrow{k_2} A$	Réaction 1-9 41
$R + M \xrightarrow{k_3} B$	Réaction 1-10 41
$R + R \xrightarrow{k_4} C$	Réaction 1-11 41
$H_2O + H^+ + 2I^- + O_3 \rightarrow I_2 + O_2 + 2H^+$	Réaction 2-1 82
$I_2 + 2S_2O_3^{2-} + O_3 \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$	Réaction 2-2 82
$O_2 + e \xrightarrow{k_1} 2O + e$	Réaction 3-1 96
$C_2H_2 + O \xrightarrow{k_2} \text{produits}$	Réaction 3-2 96
$O + O_2 + O_2 \xrightarrow{k_3} O_3 + O_2$	Réaction 3-3 96
$O + O \xrightarrow{k_4} \text{produits}$	Réaction 3-4 96
$O_{3(S)} \rightarrow O_2 + O_{(S)}$	Réaction 5-1 190
$C_2H_2 + O_{(S)} \rightarrow \text{produits}$	Réaction 5-2 190

Liste des Abréviations

ads	Adsorbé
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
C	Concentration (molecule.m ⁻³). Capacité (F)
COV	Composés Organiques Volatils
d	Diamètre (m)
D	Débit (L.mn ⁻¹) ou coefficient de diffusion (m ² .s ⁻¹)
DBD	Décharge à Barrière Diélectrique
DC	Direct Current (courant continu)
e	Charge élémentaire (1,6.10 ⁻¹⁹ C)
E	Energie (J) ou champ électrique (V.m ⁻¹)
E _a	Energie d'activation (J)
F	Fréquence (Hz)
FC	Fil-Cylindre
FID	Détecteur à Ionisation de Flamme
FTIR	Fourier Transformed InfraRed (Infra Rouge à Transformée de Fourier)
g	Gap (mm)
GC	Gaz Chromatography (Chromatographie en Phase Gazeuse)
h	Constante de planck (6,63.10 ⁻³⁴ m ² .kg.s ⁻¹)
h ⁺	Trou
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HCFC	HydroChloroFluoroCarbone
HFC	HydroFluoroCarbones
I	Courant (A)
j	Densité de courant (A.m ⁻²)
k	Constante cinétique (m ³ .s ⁻¹)
k _B	Constante de Boltzmann (1,38.10 ⁻²³ J.K ⁻¹)
L	Longueur (m)
m	masse (kg)
MPP	Multi-Pointes-Plan
MS	Mass Spectroscopy (Spectroscopie de Masse)
N _a	Nombre d'Avogadro (6,02.10 ²³ mol ⁻¹)
N	Densité des particules (m ⁻³)
n	Densité (m ⁻³) ou nombre de mole (mol)
p	probabilité de collision (m ⁻¹)
P	Pression (Pa) ou puissance électrique (W)
PB	Packed Bed (lit fixe)
P _c	Phénomène de collisions
ppm	Partie par million
ppmc	Partie par million carbone
Q	Quantité de charge (C)
R	Constante des gaz parfaits (8,31 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
r	Rayon (mm)

S_{CO_x}	Sélectivité en CO ₂ ou CO (%)
T	Température (K)
T_e	Température des électrons (eV)
t	Temps (s)
TCD	Détecteur de Conductivité Thermique (Thermic Conductivity Detector)
U	Tension (V)
V	Volume (m ³)
v	Vitesse (m.s ⁻¹)
w	Vitesse de dérive (m.s ⁻¹)
Γ	Flux de particules (s.m ⁻²)
α	Degré d'ionisation
β	Coût énergétique d'élimination (J.L ⁻¹)
ε	Coefficient d'extinction molaire (mol ⁻¹ .m ²) ou énergie des électrons (eV)
ε_0	Permittivité du vide (8,85 F.m ⁻¹)
ε_r	Permittivité relative (F.m ⁻¹)
λ	Libre parcours moyen d'une particule (m)
σ	Section efficace de collision (m ²)
τ	Temps entre deux collisions (s)
ν	Longueur d'onde (m)
[X]	Concentration (molecule.m ⁻³)

Introduction

Le traitement d'effluents gazeux est un sujet d'actualité compte tenu du renforcement des réglementations sur la qualité de l'air ces dernières années. Les nouvelles normes de l'Union Européenne amènent l'industrie à limiter les rejets de polluants, tels les oxydes d'azote (NO_x), les oxydes de soufre (SO_x), les Composés Organiques Volatils (COV), les fluorocarbonés, les particules submicroniques etc. Des techniques existent pour traiter l'ensemble de ces polluants atmosphériques (procédés thermiques, catalytiques,...), mais elles ne sont pas toujours adaptées aux besoins des entreprises, et peuvent poser des problèmes de coût. De nombreuses voies sont aujourd'hui envisagées afin d'améliorer l'efficacité de dégradation de polluants atmosphériques. Les plasmas font partie de ces procédés qui occupent depuis longtemps une place importante dans le domaine de la dépollution et du traitement des gaz ou des liquides. La production d'ozone par plasma à la pression atmosphérique en est un des exemples les plus connus.

Les premiers travaux concernant plus précisément la dépollution des effluents gazeux remontent au début des années 70 et concernent l'utilisation d'un faisceau d'électrons pour créer un plasma. Ces expériences avaient permis de mettre en évidence l'efficacité de ce procédé dans la dégradation du monoxyde d'azote et de certains COV. Toutefois, l'utilisation d'un faisceau d'électrons est apparue, compte tenu de la complexité du fonctionnement et de son coût, comme une limitation à l'implantation de ces procédés dans le milieu industriel.

La génération de plasma à la pression atmosphérique à l'aide de procédés moins coûteux et plus simples à utiliser a vu naître un nombre croissant de travaux focalisés sur l'utilisation de décharges à barrière diélectrique ou de décharges couronne dans les procédés de dégradation de polluants. Ces plasmas sont en effet simples à produire, énergétiquement peu coûteux (de l'ordre de quelques watts pour les décharges couronnes pulsées), et ont été largement étudiés dans la littérature.

Les propriétés intrinsèques de ces plasmas (en termes de densité et de température électronique par exemple) en font des procédés à forte réactivité chimique permettant de

produire des espèces réactives O, OH, O₃, ... De surcroît, la température de ces plasmas est en général proche de la température ambiante, facilitant ainsi la gestion de l'échauffement thermique.

Ces technologies plasmas sont particulièrement intéressantes pour des applications qui nécessitent un traitement intermittent avec des temps de mise en route très court (faible inertie). Ce type de contrainte prévaut en particulier dans le domaine du transport et plus particulièrement dans le cadre de la problématique du démarrage à froid. En effet, les catalyseurs actuellement utilisés pour traiter les gaz d'échappement nécessitent plusieurs minutes pour atteindre leur température d'activation et garantir une dépollution efficace. Ceci pose de plus en plus de problèmes dans la mesure où les normes sur l'émission des HC sont devenues tellement exigeantes que les seuils d'émission peuvent être dépassés assez vite après le démarrage du moteur pendant la phase où le catalyseur est encore peu efficace.

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif d'explorer l'efficacité des procédés plasmas en tant que moyens d'oxydation d'hydrocarbures émis à l'échappement moteur. Compte tenue de la complexité du mélange d'hydrocarbures obtenus au niveau des émissions, nous avons décidé de nous focaliser sur des composés modèles représentant les différents types des HC émis à l'échappement. Nous avons ainsi étudié la dégradation d'aliphatiques, *i.e.*, l'acétylène, l'éthylène et l'éthane, d'aromatiques simples, *i.e.*, le toluène, et d'aromatiques polycycliques, *i.e.*, le naphthalène.

Dans un premier chapitre, nous nous intéressons aux différents polluants émis dans les gaz d'échappement automobiles lors du démarrage à froid. Nous présenterons également la réglementation européenne sur ces émissions et les techniques conventionnelles utilisées pour leur réduction. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous rappellerons quelques généralités sur les plasmas et leur génération et présenterons une synthèse des travaux publiés dans la littérature sur l'oxydation des hydrocarbures imbrûlés par décharges non-thermiques à pression atmosphérique.

Dans un second chapitre, nous présentons une description détaillée de la cellule mise au point pour générer une décharge couronne pulsée à pression atmosphérique, *i.e.* Multi-

Pointe-plan (MPP) et Fil-Cylindre (FC), et étudions la réactivité des hydrocarbures. Nous présenterons également les différents moyens dont nous disposons pour caractériser la décharge et étudier les effluents gazeux et les dépôts solides qu'elle génère.

Dans un troisième chapitre, nous présentons une étude détaillée sur une espèce qui est non seulement impliquée dans la problématique du démarrage mais également dans la formation des suies et de l'ozone troposphérique : l'acétylène. L'étude de l'acétylène sera effectuée dans les configurations MPP et FC. Nous nous intéressons également à la conversion de l'éthylène et l'éthane, molécules également émises lors de la phase de démarrage à froid. Une étude comparative entre les cinétiques de dégradation de l'acétylène, l'éthylène et l'éthane, sera également menée pour déterminer comment la structure de la molécule affecte sa conversion sous décharge électrique. Nous présenterons ensuite un modèle cinétique de l'oxydation de l'acétylène dans une configuration Multi-Pointes-Plan. Des simulations réalisées à l'aide de ce modèle seront utilisées pour interpréter les résultats expérimentaux et déterminer les principales voies d'oxydation dans la décharge.

Un quatrième chapitre présentera le même type d'étude sur nos molécules modèles plus complexes : le toluène et le naphthalène. Nous détaillerons les résultats de l'oxydation du toluène et du naphthalène dans la décharge FC et proposerons un schéma réactionnel de leurs oxydations.

Dans le dernier chapitre, une étude sera menée sur l'utilisation de procédés plasmas en configuration de lit fixe (packed bed) avec des matériaux adsorbant, catalytique et photocatalytique. L'objectif ici est de sonder les possibilités d'amélioration de la cinétique d'oxydation et de diminution du coût énergétique de dégradation grâce à un éventuel effet synergique entre plasma et catalyseur. On s'intéressera à l'influence de différents paramètres (nature du matériau catalytique, température de fonctionnement, etc.) sur la dégradation de l'acétylène. La formation des sous produits en sortie du réacteur de traitement sera présentée et discutée.

Chapitre 1 - État de l'art et bibliographie

1.1 Introduction

Dans ce premier chapitre, nous nous intéressons aux différents polluants émis dans les gaz d'échappement automobiles et aux plasmas non thermiques comme solution technologique pour le traitement de ces polluants.

Dans une première partie, on rappellera tout d'abord quelques généralités sur les moteurs à combustion interne. Nous nous focaliserons sur les hydrocarbures imbrûlés qu'ils émettent lors du démarrage à froid. Nous présenterons ensuite les réglementations imposées par l'Union Européenne sur ces émissions et les techniques conventionnelles existantes pour la réduction de ces polluants.

Dans une seconde partie, nous définirons les plasmas et décrirons les mécanismes de leur génération. Nous nous intéresserons ensuite aux différentes classes de plasmas et décharges électriques à pression atmosphérique. Nous donnerons quelques exemples de sources de plasma à pression atmosphérique.

Puis, dans une dernière partie, nous terminerons par une synthèse des travaux publiés dans la littérature sur l'oxydation des hydrocarbures imbrûlés par les technologies plasma atmosphérique non-thermique et plasma couplé à la catalyse.

1.2 Les hydrocarbures imbrûlés émis par les moteurs d'automobile

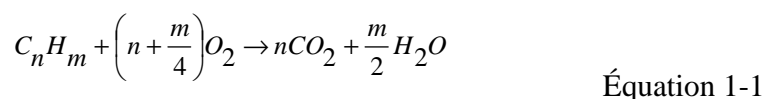
1.2.1 Introduction

Avant de définir la notion d'hydrocarbures imbrûlés émis par les moteurs automobiles, il est important de définir le principe de fonctionnement du moteur permettant d'assurer l'énergie mécanique à l'automobile.

Les moteurs à explosion font partie de la famille des moteurs thermiques. Ils permettent de convertir une énergie thermochimique en énergie mécanique.

L'énergie thermochimique est assurée par une combustion très rapide, d'où le terme explosion, du carburant dans les cylindres du moteur. Dans le cas d'une combustion complète et parfaite d'un carburant dans l'air, seule l'eau, le CO_2 et l'azote devraient figurer dans les produits de réaction.

La réaction d'oxydation d'un hydrocarbure supposée totale est décrite par l'équation suivante :



En pratique, la combustion n'est jamais réalisée dans des conditions stoechiométriques. On est ainsi amené à définir la richesse du mélange carburant / air par :

$$\varphi = \frac{\left(\frac{[C_n H_m]}{[O_2]}\right)_{réel}}{\left(\frac{[C_n H_m]}{[O_2]}\right)_{stoechiométrique}} = \frac{\left(\frac{[C_n H_m]}{[O_2]}\right)_{réel}}{\frac{1}{n + \frac{m}{4}}}$$

Équation 1-2

La combustion dans un moteur est loin d'être parfaite et uniforme. Ceci est dû à plusieurs facteurs. L'équilibre thermodynamique idéal n'est jamais atteint, en raison des

variations rapides de température, de pression et de la durée très faible laissée aux processus chimiques d'oxydation pour s'accomplir au sein de la chambre de combustion. La richesse dépend des conditions de fonctionnement du moteur et n'est jamais parfaitement homogène dans l'ensemble du cylindre.

Pour le moteur essence, on distingue deux technologies (ADEME 2007) :

- le moteur à injection indirecte multipoint : Le fonctionnement à une richesse de 1 (quantité exacte d'oxygène et de carburant pour une combustion théorique complète) permet la mise en œuvre d'un post-traitement des gaz d'échappement par un pot catalytique trois voies;
- l'injection directe : l'utilisation de ce type d'injection s'explique par la recherche de solutions technologiques permettant de limiter la consommation tout en améliorant le rendement. Une évolution technologique récente est l'injection directe d'essence, qui combine le fonctionnement en excès d'air (mélange pauvre, par opposition au mélange stœchiométrique actuel) avec des pressions élevées. Le carburant est envoyé directement dans la chambre de combustion à une pression atteignant 100 bars (contre 3 actuellement). Ce type d'injection permet en théorie des gains de consommation de 15 % par rapport aux systèmes d'injection actuels.

La combustion pour les motorisations Diesel s'effectue par auto-inflammation (sans bougie) lors de l'introduction dans un cylindre d'un spray de carburant dans un air comprimé et chauffé du cylindre : on parle d' « allumage par compression » (ADEME 2007). Le Moteur Diesel fonctionne à richesse variable et avec un remplissage constant (sauf dans le cas du fonctionnement avec un Turbocompresseur). Le remplissage est important ce qui explique un fonctionnement en excès d'air du moteur diesel.

Lorsque la combustion est incomplète, nous avons l'émission de plusieurs classes de composés toxiques (Kaspar 2003) :

- Les oxydes d'azote (NO_x),
- Les oxydes de soufre (SO_x),

- Le monoxyde de carbone (CO),
- Les Hydrocarbures Imbrûlés (HC), et
- Les particules

Nous allons dans notre travail nous intéresser particulièrement aux hydrocarbures imbrûlés.

1.2.2 Les différentes classes d'hydrocarbures imbrûlés HC

Ces polluants sont le plus souvent désignés par l'expression "hydrocarbures imbrûlés". Trois grandes familles (Popescu 1998) de ces composés sont discernables en fonction de leur température d'ébullition :

- les COV : $150\text{ °C} < T_{\text{eb}} < 200\text{ °C}$
- les semi-volatils : $200\text{ °C} < T_{\text{eb}} < 500\text{ °C}$
- les lourds (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) : $T_{\text{eb}} > 500\text{ °C}$

1.2.2.1 Les COV

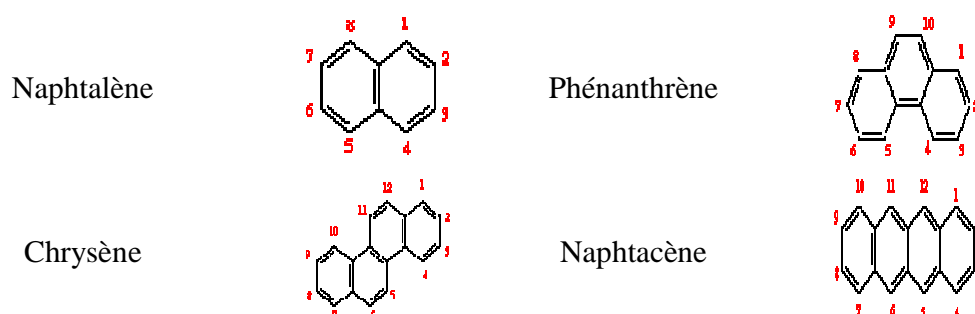
Les Composés Organiques Volatils (COV) sont des substances qui sont presque totalement à l'état de vapeur à pression ambiante. Les COV sont fortement impliqués en tant que précurseurs de l'ozone et de sous produits à caractères oxydants (Produits Aromatiques Nitrés, acide nitrique, aldéhydes...). Certains COV présentent un pouvoir toxique combiné à un potentiel cancérigène.

1.2.2.2 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les HAP regroupent des substances chimiques constituées de deux à six cycles aromatiques juxtaposés. Le nombre théorique de HAP susceptibles d'être rencontrés est supérieur à mille. Les HAP ont des caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques différentes.

La présence simultanée de HAP et d'oxydes d'azote dans les effluents de combustion est susceptible d'entraîner la formation de composés nitrés appelés nitro-HAP. Les plus fréquents seraient les dérivés nitrés du naphthalène, de l'anthracène et du pyrène dont les quantités sont extrêmement faibles mais dont la toxicité est très élevée. Le Tableau 1-1 donne quelques exemples de composés de type HAP.

Tableau 1-1 Exemple de composés de type HAP



1.2.2.3 Les particules de suies

Le terme de particules désigne l'ensemble des produits collectés par filtration des effluents des moteurs à 325 K. Dans cet ensemble se trouvent des grains de suie de très faible diamètre (10 à 50 nm pour la majorité) dont l'inhalation peut se révéler dangereuse pour les voies respiratoires (Figure 1-1). Les particules Diesel ne constituent qu'une fraction de l'ensemble des poussières émises dans l'atmosphère, mais les problèmes de toxicité qu'elles génèrent justifient l'intérêt particulier porté au comportement de ce type de moteur dans ce domaine.

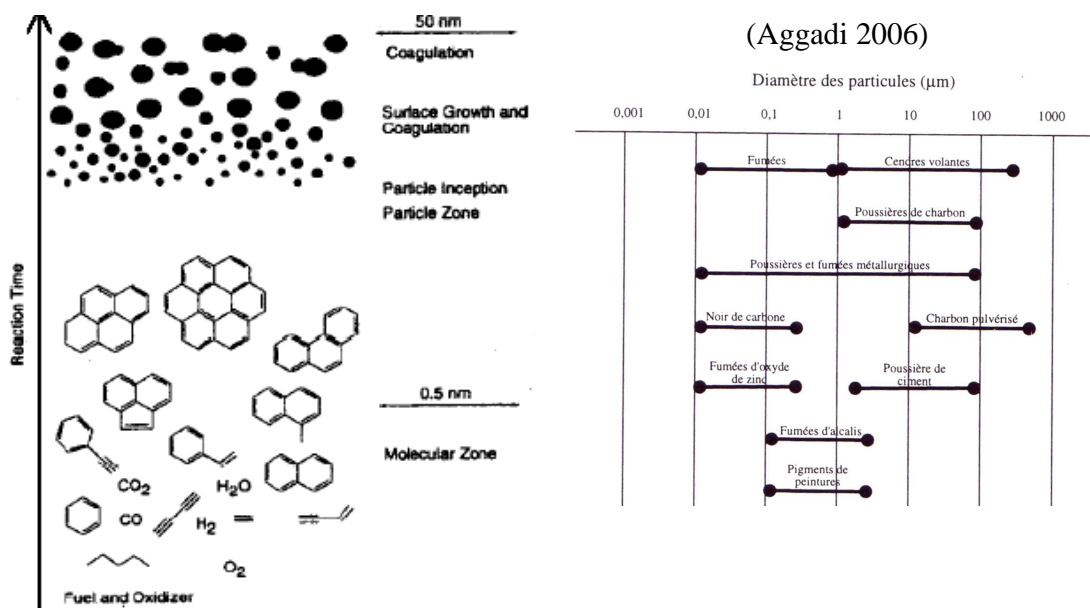


Figure 1-1 A gauche, formation des particules de suies à partir d'alcane, d'hydrocarbures aromatiques et poly-aromatiques. A droite, granulométrie des différents types de poussière (Aggadi 2006)

La formation de suies en quantité notable s'explique par un déficit local en oxygène au cours de la combustion. Elle implique des processus complexes et encore mal connus qui font intervenir plusieurs étapes:

- La pyrolyse avec formation de précurseurs poly-aromatiques (HAP);
- La déshydrogénation conduisant à la formation de lamelles de graphite;
- La coagulation et l'agglomération pour former des particules renfermant de 2 à $5 \cdot 10^8$ atomes de carbone avec un rapport C/H de l'ordre de 8 à 10.

Les particules formées assez tôt dans le cycle de combustion subissent ensuite une oxydation partielle où interviennent plusieurs réactifs et notamment des radicaux OH. Cette phase d'oxydation détermine, pour une large part, la concentration finale en particules. Les particules sont constituées de suie sur laquelle sont adsorbés et condensés, entre autres, des hydrocarbures provenant du carburant et du lubrifiant (hydrocarbures imbrûlés, hydrocarbures aromatiques polycycliques, acide sulfurique...).

Quelles que soient les conditions de fonctionnement du moteur, la masse totale de particules émises ne représente qu'une fraction minime de la quantité de carburant consommé (de l'ordre du milligramme de particules par gramme de carburant). Malgré ces faibles quantités, il est nécessaire de réduire les émissions de particules, dont le caractère polluant est indubitable.

1.2.3 Les sources principales d'hydrocarbures imbrûlés produits lors du démarrage à froid

L'émission de HC pendant le démarrage à froid est due d'une part à une faible évaporation du carburant et d'autre part à la température relativement faible du système d'oxydation catalytique qui équipe les véhicules. Traiter le problème des émissions des HC au démarrage à froid repose sur deux approches :

- la première approche est l'élimination des causes des émissions au niveau du moteur.
- la seconde est l'élimination des HC produits par le moteur avant la sortie du pot d'échappement.

Les températures de fonctionnement, définies comme les valeurs de température pour laquelle le catalyseur atteint 50% de son efficacité, sont habituellement au-dessus de 300 °C. En deçà de cette température, les systèmes catalytiques sont moins efficaces. Le problème avec le catalyseur est que celui-ci met un temps assez long pour atteindre la température de fonctionnement (Arnold 1997). En effet, le temps typique requis pour atteindre cette température est d'environ 2 minutes. Comme le montre la Figure 1-2 qui reporte la concentration des HC imbrûlés en fonction du temps après le démarrage, l'émission de HC imbrûlés reste importante durant les 2 premières minutes.

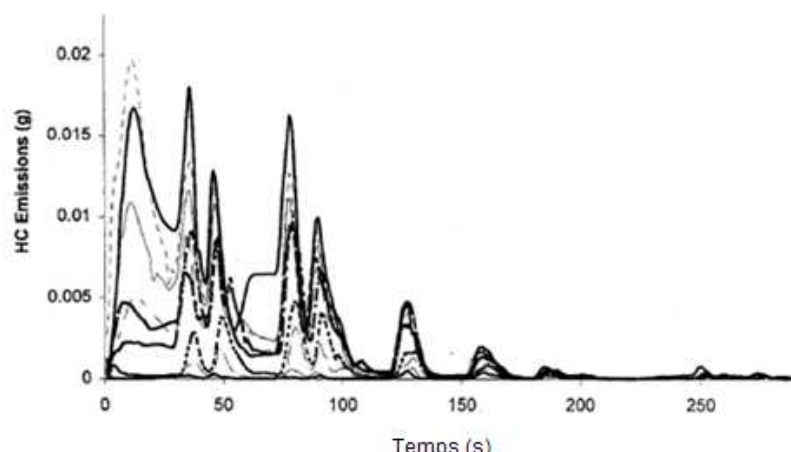


Figure 1-2 Émissions des HC à la sortie d'un moteur essence lors du démarrage à froid (Arnold 1997)

1.2.4 Quantification des émissions d'hydrocarbures imbrûlés par les moteurs essence et diesel

La différence entre les modes de fonctionnement des moteurs essence et diesel entraîne une différence de composition des carburants utilisés et des émissions rejetées à l'échappement (Aggadi 2006). L'essence est un mélange d'hydrocarbures contenant des molécules aliphatiques, essentiellement des paraffines, et aromatiques ayant un nombre de carbones situé autour de 8. Le diesel est par contre constitué de molécules beaucoup plus lourdes avec un nombre de carbones se situant autour de 15-16. Il contient une proportion significative de HAP (Schmitz 2000). La Figure 1-3 montre un exemple de composition typique en sortie de moteur essence sans catalyseurs au cours de différentes phases de test.

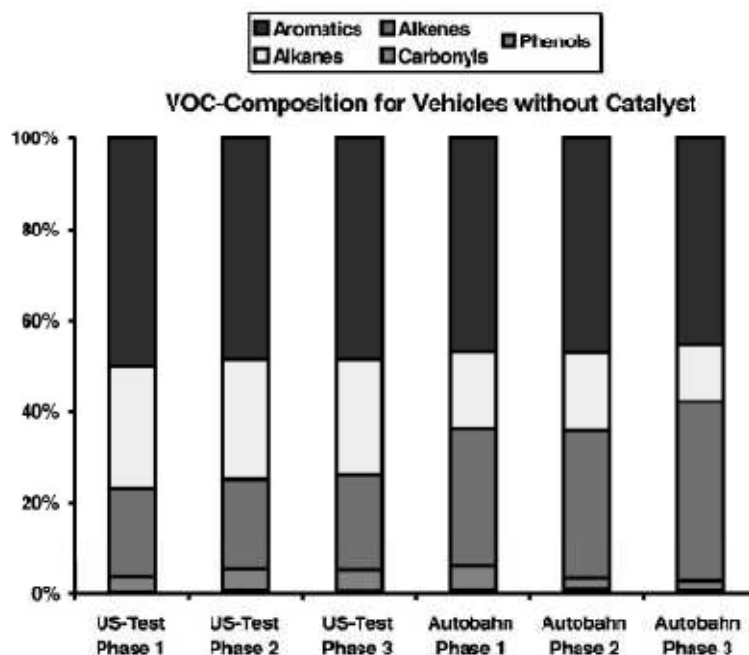


Figure 1-3 Composition en COV des émissions des véhicules sans catalyseur à différentes phase de test (Schmitz 2000)

La combustion de l'essence a lieu dans des conditions quasi stœchiométriques avec une carburation permettant la mise en œuvre d'un mélange air/carburant en amont de la chambre. Le mélange s'enflamme à l'état gazeux, ce qui évite la formation quantitative de particules. Il se forme par contre des quantités significatives de NO_x , d'hydrocarbures imbrûlés et de CO.

Dans le cas du diesel, la combustion a lieu avec un fort excès d'air et souvent à des températures plus élevées. La formation de CO et d'hydrocarbures imbrûlés est par conséquent beaucoup moins importante. En revanche, les NO_x se forment plus quantitativement. Le mode de mélange air/carburant associé à la présence de molécules lourdes dans le gasoil entraîne la possibilité d'une combustion sur des gouttes liquides. Ceci conduit à la formation de particules de suies que l'on ne retrouve pas dans le cas du moteur à essence. Le Tableau 1-2 récapitule les concentrations de chaque polluant carboné dans les moteurs à essence, diesel et GPL (Enjalbert 2005). Les hydrocarbures imbrûlés contiennent des COV non-polycycliques, polycycliques et des HAP (Tableau 1-2) (Guibet 1997).

Tableau 1-2 Composition des principaux polluants carbonés en sortie d'échappement d'automobile en fonction du type de moteur (Enjalbert 2005)

	HC (ppm)	Aldéhydes (ppm)	Particules (mg.m ⁻³)
Diesel	200 à 1100	10 à 30	20 à 200
Essence	500 à 10000	100 à 300	faible
GPL	700 à 5000	100	faible

1.2.5 Réglementation européenne sur les émissions des polluants automobiles

Des valeurs limites d'émission à l'échappement ont été fixées pour les voitures particulières, les véhicules utilitaires, les poids lourds et les autobus (Pinchon 2003). La Figure 1-4 représente l'évolution des normes anti-pollution européennes des 30 dernières années; ainsi que pour les 30 prochaines années.

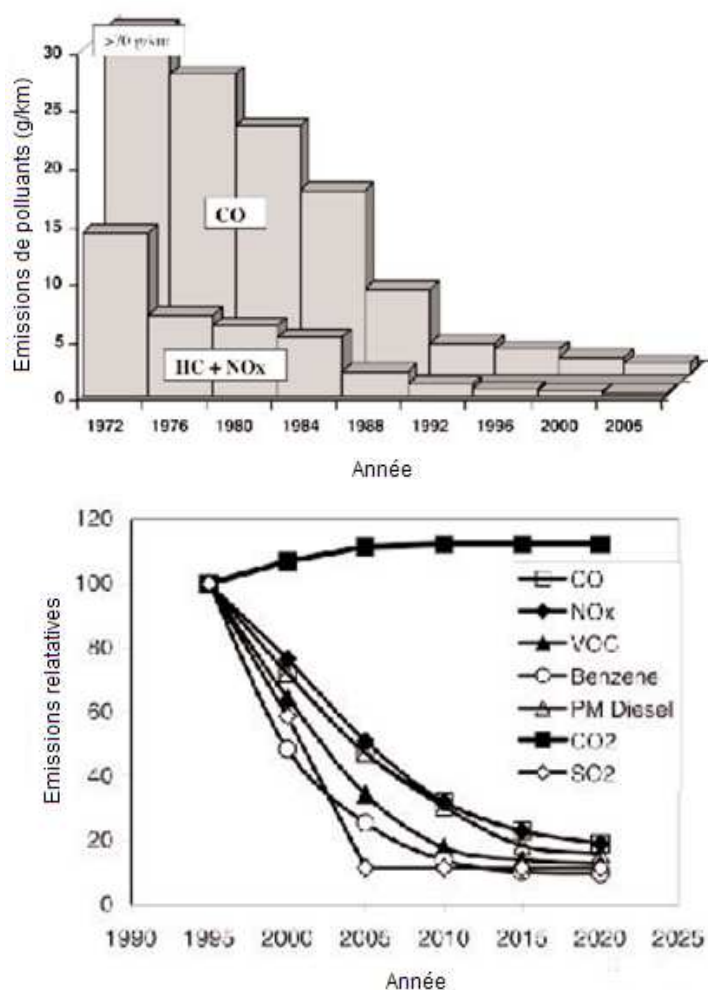


Figure 1-4 En haut, évolution des normes anti-pollution européennes (limites d'émissions des véhicules automobiles). En bas, évolution prévue des émissions de polluants automobile en Europe (Pinchon 2003)

L'émission de COV par le parc automobile fait partie naturellement de l'ensemble des COV émis par un pays. Le protocole de Göteborg (Tableau 1-3) établit les émissions de COV globales permises dans les pays de l'union européenne en 2010. Selon le pays, ces émissions pourront augmenter ou diminuer par rapport aux émissions de 1998.

Tableau 1-3 Protocole de Göteborg. Emissions permises de COV en Europe en 2010 et réduction équivalente de ces émissions en comparaison avec 1998 pour chaque pays

Pays	COV (kT)	Variation (%)
Austria	159	-33
Germany	995	-42
Belgium	144	-48
Denmark	85	-36
Spain	669	-73
Croatia	90	+12
France	1100	-41
Ireland	55	-52
Italy	1159	-34
Luxembourg	9	-30
The Netherlands	191	-36
UK	1200	-37
Czech Republic	220	-8
Hungary	137	-3
Poland	800	+8
Slovakia	140	+37
Slovenia	40	0
Switzerland	144	-16

1.2.6 Réduction des émissions de polluants

Le traitement d'effluents gazeux issus de la combustion interne automobile constitue à ce jour un enjeu essentiel pour les constructeurs, en vue de satisfaire aux normes de plus en plus restrictives concernant l'émission de polluants atmosphériques, principalement les NO_x, les HC et les suies (Belot 2005). Le procédé de traitement doit satisfaire aux contraintes spécifiques du secteur automobile parmi lesquelles la souplesse d'utilisation, le coût d'investissement et la consommation énergétique.

L'utilisation d'un système unique de dépollution comme le filtre à particules (FAP) pour les moteurs diesel ou le catalyseur trois voies pour les moteurs à essence, donne des résultats aujourd'hui satisfaisants mais dont les performances ne pourront probablement pas permettre de répondre aux réglementations futures. Une alternative possible est l'utilisation de systèmes impliquant une technologie complémentaire comme le plasma froid, seule ou en association avec un complément catalytique.

Les polluants incriminés sont principalement les oxydes d'azotes (NO_x), les hydrocarbures imbrûlés (HC) et les particules (Belot 2005).

1.2.6.1 Le filtre à particules pour les moteurs au diesel

Le filtre à particules pour les moteurs au diesel suscite l'intérêt des constructeurs automobiles et des laboratoires de recherche depuis plus de vingt ans. Déjà utilisé sur des installations industrielles fixes et sur certains véhicules utilitaires lourds, son application sur des véhicules particuliers se heurtait jusqu'à présent au problème de la régénération du filtre.

Les systèmes de Filtre à Particules développés de nos jours permettent de résoudre ce problème: quelles que soient les conditions de fonctionnement du véhicule, un support filtrant en carbure de silicium retient les particules émises par le moteur, le logiciel de commande du moteur lié à un capteur de pression suit l'état de colmatage du filtre et déclenche dès que nécessaire (en moyenne tout les 400 à 500 km) une opération de régénération durant deux à trois minutes.

Celle-ci s'effectue par élimination des particules suivant un cycle de postcombustion permettant d'élever la température des gaz d'échappement de 150 à 450 °C et d'abaisser la température de combustion des particules de 550 à 450 °C. L'élévation de la température à l'échappement est assurée en effectuant deux opérations. La première consiste en une post-injection de carburant dans le cylindre lors de la phase de détente du piston. Elle permet d'atteindre par postcombustion des températures de 200 à 250 °C. La seconde consiste en une postcombustion complémentaire induite par un catalyseur d'oxydation des hydrocarbures imbrûlés issus de la post-injection permettant d'atteindre des températures de 450 à 500 °C. L'abaissement de la température de combustion des particules est quant à elle réalisée par ajout à chaque plein d'un additif à base de cérine (fer + cérium) dans le réservoir de carburant.

Ce filtre reste efficace pendant toute la durée de vie du véhicule. Il est actif quelles que soient les conditions d'utilisation du véhicule. Le système FAP permet d'envisager des progrès futurs grâce à des systèmes complémentaires de post-traitement catalytiques.

1.2.6.2 La Catalyse Trois Voies pour les moteurs à essence

La Catalyse Trois Voies (CTV) est aujourd'hui le type de catalyseur le plus répandu pour l'essence (Gandhi 2003). L'utilisation des pots catalytiques dans le secteur automobile a contribué à une amélioration significative de qualité d'air en réduisant les émissions de CO, de NOx et d'HC. Cette réduction varie de 20% dans une situation de conduite urbaine où les gaz d'échappement et les catalyseurs sont froids, à 80% en condition de conduite sur route.

Le CTV est constitué d'un cylindre en inox refermant le catalyseur comportant un revêtement couvert de métaux précieux, de dopants et de stabilisants (Figure 1-5):

- le support du catalyseur : substrat en céramique ou métallique
- le revêtement : alumine, cérium et oxydes
- le catalyseur : métaux précieux (or, palladium, platine)
- les dopants : cérium, zirconium...
- les stabilisants de la phase active : baryum, lanthane...

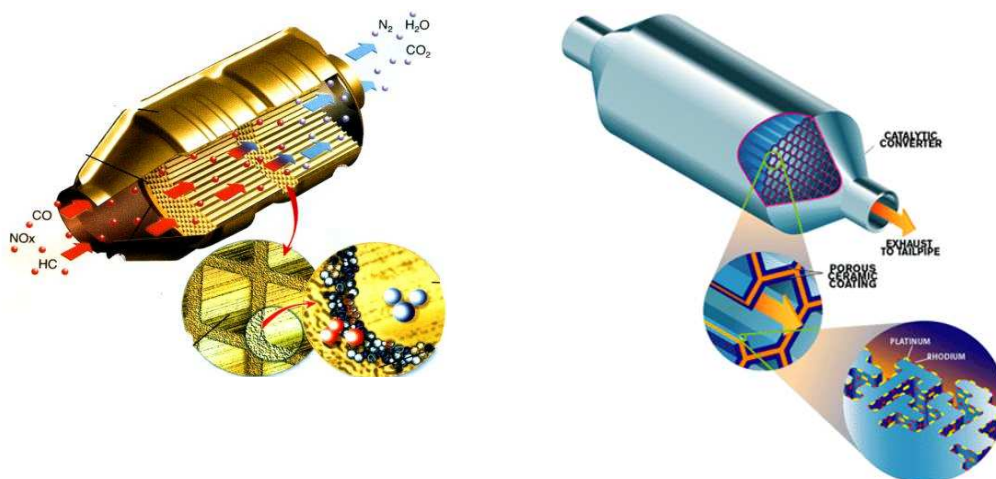
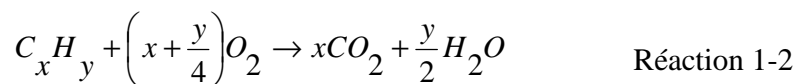


Figure 1-5 Le Catalyseur Trois Voies (Gandhi 2003)

Grâce aux métaux précieux, le monoxyde de carbone et les hydrocarbures imbrûlés sont oxydés et les oxydes d'azote sont réduits selon les réactions idéales suivantes :

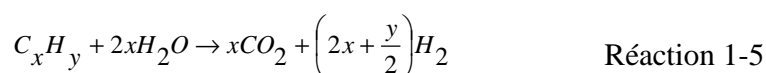
Deux réactions d'oxydation (CO et HC) :



Une réaction de réduction :



Autres réactions :



Le catalyseur trois voies doit fonctionner avec un mélange stœchiométrique d'air et de carburant. Pour assurer cette stœchiométrie, un dispositif (sonde lambda) permet de contrôler la quantité d'oxygène à l'échappement pour corriger la richesse. Le CTV permet ainsi de convertir plus de 50 % des émissions lorsqu'il dépasse la température de fonctionnement de 300 °C (voir paragraphe 1.2.3).

Pour palier à l'inefficacité des catalyseurs trois voies dans les phases de conduite urbaines, les constructeurs ont adopté différentes stratégies dont la plus avancée est celle consistant à fonctionner en configuration de Close Coupled Catalyst (CCC). Dans cette configuration, le catalyseur est situé près du moteur, contrairement au catalyseur 3 voies placé sous le véhicule. Cette configuration permet d'atteindre les températures d'activation rapidement, i.e. 20 s au lieu de 120 s, et donc de réduire les émissions d'hydrocarbure des moteurs à essence pendant la phase de démarrage à froid. Pendant la phase d'équilibre de fonctionnement du moteur, la proximité du CCC au moteur, l'expose à des gaz d'échappement de températures très élevées (1100 °C) et permet d'atteindre des taux de conversion de HC imbrûlés supérieurs à 99 %. Cependant, ces

hautes températures peuvent altérer le dispositif catalytique (Kaspar 2003). Ceci constitue l'inconvénient majeur de cette méthode.

1.2.7 Conclusions

Pour conclure, on peut dire qu'aucune technologie existant actuellement sur le marché ne permet de réduire les émissions polluantes lors de la phase de démarrage à froid. Les industriels travaillent donc sur le développement de plusieurs solutions s'appuyant sur des technologies « classiques ». Jusqu'à présent aucune de ces voies « classiques » ne donne des résultats fiables. C'est pour cela que d'autres techniques alternatives peuvent être envisagées pour réduire ces émissions d'hydrocarbures à l'aide de procédés ne nécessitant pas une température importante permettant de réduire ainsi les risques de dégradation thermique. Nous pouvons ainsi citer les techniques suivantes :

- Les plasmas atmosphériques non-thermiques
- Les plasmas atmosphériques non-thermiques couplés à un lit fixe de matériau poreux ou catalytique

1.3 Généralités sur les plasmas

Avant de traiter les techniques de réduction des HC par plasma, nous allons présenter les principales propriétés des plasmas.

1.3.1 Définitions

Le plasma est un gaz ionisé, caractérisé par des densités d'espèces neutres (N_0), d'ions (N_{ion}) qui sont dans des états fondamentaux et excités, et d'électrons (N_e) (Bogaerts 2002; Tendero 2006). C'est le quatrième état de la matière après les états solide, liquide et gazeux. Sur Terre, on ne le rencontre pas à l'état naturel, si ce n'est dans les éclairs ou

les aurores boréales. En revanche, il constitue plus de 99% de l'univers : on le trouve dans les étoiles, la ionosphère et la magnétosphère.

Les plasmas sont caractérisés par leur densité d'électrons, également appelée densité de plasma et notée n_e (m^{-3}), leur densité en ions positifs et négatifs, notée n_i (m^{-3}), et leur densité en particules neutres généralement notée n_0 (m^{-3}).

Les plasmas sont également caractérisés par leur degré d'ionisation, α , égal au rapport de la densité d'électrons sur la densité totale.

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_0 + \sum_{ions} n_i} \quad \text{Équation 1-3}$$

Pour l'air isolant, on a $\alpha = 4,6 \cdot 10^{-17}$, tandis que pour une décharge du type arc électrique les valeurs s'approchent de l'unité. Le degré d'ionisation est de 10^{-7} à 10^{-4} pour les plasmas faiblement ionisés et de 10^{-1} à 1 pour les plasmas denses.

D'un point de vue macroscopique, le plasma est électriquement neutre. Cette électro-neutralité s'exprime par :

$$\sum_{ions} z_i n_i - n_e = 0 \quad \text{Équation 1-4}$$

Où z_i représente le nombre de charge de l'ion "i".

En réalité, l'électro-neutralité des plasmas n'est vérifiée qu'au delà d'une certaine longueur appelée longueur de Debye et généralement notée λ_d . Si on néglige la température des ions par rapport à celle des électrons, la longueur de Debye est donnée par l'expression :

$$\lambda_d = \sqrt{\epsilon_0 \frac{k_B T_e}{n_e q_e^2}} \quad \text{Équation 1-5}$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide, k_B la constante de Boltzmann, q_e la quantité de charge d'un électron, T_e la température des électrons.

Le transport des espèces chargées dans un plasma peut être caractérisé par la densité de courant j (en $A.m^{-2}$). Celle-ci est donnée par:

$$\vec{j} = \sum_{ions} z_i e n_i \vec{v}_i - e n_e \vec{v}_e \quad \text{Équation 1-6}$$

Les ions avec une masse plus importante que celle des électrons ont souvent une vitesse beaucoup plus faible. Il en résulte que la densité de courant est principalement gouvernée par le courant électronique. On peut donc dire que la conduction électrique dans une décharge est principalement gouvernée par les propriétés des électrons.

1.3.2 Classification des plasmas

Un plasma est créé en fournissant de l'énergie à un gaz afin de réorganiser la structure électronique des espèces constitutives de ce gaz (atomes, molécules) et produire des espèces excitées, des ions, des radicaux et des électrons (Conrads 2000). Dans ce but on peut utiliser:

- l'énergie électromagnétique,
- l'énergie thermique de flammes,
- l'énergie mécanique des ondes de choc ou des ultrasons,
- l'énergie nucléaire (à la fois thermique et mécanique),

Selon le type de source d'énergie et des quantités d'énergie transférées au plasma, les propriétés du plasma diffèrent en termes de densité et/ou de température électronique. Ces deux paramètres permettent de distinguer différentes catégories de plasmas. Ceux-ci sont répertoriés dans la Figure 1-6 qui permet d'apprécier les différences notables en terme de densité électronique qui varie sur 18 ordres de grandeur, et de température des

électrons qui varient de 7 ordres de grandeur quand on passe des plasmas interstellaires aux plasmas de fusion. Les plasmas de laboratoire que nous considérons dans ce travail se situent dans le domaine dénoté « décharges glow » et « arcs » (Tendero 2006).

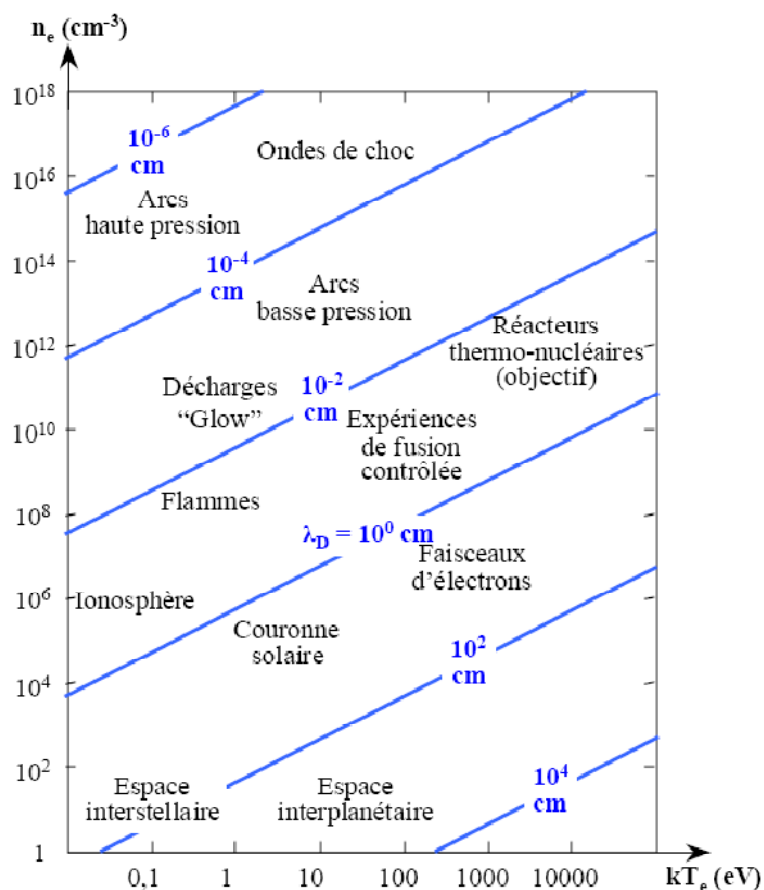


Figure 1-6 Classification des plasmas (température des électrons en fonction de la densité des électrons) (Tendero 2006)

En outre, une distinction importante doit être faite entre les plasmas à l'équilibre thermodynamique et les plasmas hors-équilibre thermodynamique.

Les plasmas en équilibre thermodynamique sont caractérisés par une valeur unique de la température qui caractérise toutes les espèces et les modes d'excitation. Cette température est souvent élevée ($T > 4000\text{K}$). La densité des électrons dans ces plasmas est également élevée, puisqu'elle est supérieure à 10^{14} cm^{-3} et peut atteindre les 10^{20} cm^{-3} dans le cas des plasmas de fusion.

Quant aux plasmas hors-équilibre, ils sont caractérisés par des valeurs de température qui diffèrent de manière significative selon le mode d'excitation considéré. A titre d'exemple, dans un plasma moléculaire, comme les plasmas d'azote, on distingue souvent les températures des électrons (T_e), d'excitation des niveaux électroniques (T_{exc}), d'excitation des niveaux vibrationnels (T_{vib}), d'excitation rotationnelle (T_{rot}) et du gaz (T_g). Ces températures ont des valeurs très différentes et nous avons souvent l'hierarchie suivante : $T_e \approx T_{exc} \gg T_{vib} \gg T_{rot} \approx T_g$. Pour fixer les idées, la température des électrons est comprise entre 1 et 10 eV, soit 10^4 et 10^5 K, la température de vibration entre 1000 et 6000 K et la température du gaz entre 30 K et 4000 K. Par ailleurs les valeurs de densité des électrons en plasma hors-équilibre sont moins importantes que celle des plasmas thermiques. Elles sont souvent inférieures à 10^{13} cm^{-3} .

1.3.3 Phénomènes collisionnels dans les plasmas

Les valeurs élevées de la température des électrons et de certaines températures d'excitation dans les plasmas conduisent à des phénomènes collisionnels très spécifiques à ces milieux. Ces phénomènes permettent en particulier la formation d'espèces radicalaires et ioniques très actives.

Il existe en réalité deux types de collisions (Braithwaite 2000) :

- Les collisions élastiques: elles ne changent pas l'énergie interne des espèces neutres mais augmentent légèrement leur énergie cinétique,
- Les collisions inélastiques: elles modifient la structure électronique de l'espèce lourde. Elles peuvent donc mener à des processus d'excitation des modes internes, de dissociation des molécules, d'ionisation et d'attachement.

Le Tableau 1-4 présente les principaux types de collisions inélastiques dans un plasma. On constate qu'il existe une grande variété de collisions impliquant ou non les électrons. Soulignons cependant que dans le cas des plasmas d'air qui nous intéressent dans le cadre de ce travail les processus collisionnels les plus importants sont : l'excitation des modes vibrationnels de l'azote, la dissociation de l'oxygène et

l'azote, l'attachement dissociatif sur l'oxygène, l'ionisation de l'azote et l'oxygène, la neutralisation mutuelle entre ions positifs et négatifs et la recombinaison électron-ion.

Tableau 1-4 Principaux types de collisions inélastiques dans un plasma (Braithwaite 2000)

Excitation	par particule	$A + B \rightarrow A^* + B$
	par photon	$A + h\nu \rightarrow A^*$
	par électron	$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$
	par transfert	$A + B^* \rightarrow A^* + B$
Désexcitation radiative		$A^* \rightarrow A + h\nu$
Ionisation	par particule lourde	$A + B \rightarrow A^+ + B + e^-$
	par photon	$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$
	par attachement	$A + e^- \rightarrow A^-$
Transfert de charge		$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$
Dissociation	par particule lourde	$A_2 + B \rightarrow A + A + B$
	par photon	$A_2 + h\nu \rightarrow A + A$
	par électron	$A_2 + e^- \rightarrow A + A + e^-$
Recombinaison	entre atomes	$B + A + A \rightarrow B + A_2$
	Recombinaison radiative	$e^- + A^+ \rightarrow A + h\nu$
	neutralisation ionique	$A^- + B^+ \rightarrow AB$
	entre radicaux	$R + H \rightarrow RH$
	ion/molécule	$A^+ + B \rightarrow AB^+$

Les collisions inélastiques, et notamment réactives, ne peuvent se produire que si l'énergie relative des deux partenaires de collision est supérieure à une valeur appelée énergie de seuil de la collision. Ainsi, une collision entre une molécule d'azote et un électron ne peut mener à un processus de dissociation que si l'énergie relative de

l'électron est supérieure au seuil d'ionisation qui vaut 9,7 eV. Le Tableau 1-5 donne les valeurs de l'énergie de seuil de quelques collisions inélastiques souvent rencontrées dans les plasmas. On constate que les collisions menant à des processus chimiques ont une énergie de seuil importante. Seuls les électrons ayant une énergie importante pourront donc induire ces réactions. Ceci explique le rôle central que jouent les électrons, espèce qui possède l'énergie moyenne la plus élevée, dans la réactivité des plasmas. Cette réactivité conduit d'ailleurs à la formation d'un grand nombre d'espèces.

Tableau 1-5 Énergies de dissociation, d'ionisation de vibration et de rotation des molécules rencontrées dans les plasmas d'air

Molécule	N ₂	O ₂
Énergie de dissociation (eV)	9,8	5,1
Énergie d'ionisation (eV)	15,6	11,3
Énergie de vibration (eV)	0,3	0,2
Énergie de rotation (eV)	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$

La vitesse d'une réaction r_c faisant intervenir les électrons dépend de la fonction de distribution d'énergie des électrons (FDEE) selon :

$$r_c = \int_{\varepsilon} dr_c = \int_{\varepsilon} v_e(\varepsilon) \sigma(\varepsilon) f(\varepsilon) n n_e d\varepsilon \quad \text{Équation 1-7}$$

$$r_c = n n_e \int_{\varepsilon} v_e(\varepsilon) \sigma(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = k_c n n_e \quad \text{Équation 1-8}$$

Où $f(\varepsilon)$ représente la FDEE normalisée par $\int_{\varepsilon} f(\varepsilon) d\varepsilon = 1$, v_e est la vitesse des électrons, σ la section efficace de la collision considérée et k_c la constante de vitesse de la réaction. Celle-ci représente en fait l'intégrale de recouvrement de la section efficace et de la FDEE. D'un point de vue physique, cette intégrale correspond à l'aire de la portion du plan en dessous des courbes représentant les variations de la section efficace et la FDEE en fonction de l'énergie des électrons. Ceci est illustré Figure 1-7 qui montre comment l'intégrale de recouvrement, qui représente la constante de réaction et correspond aux

surfaces hachurées, varie avec la FDEE. On constate que cette intégrale est plus importante pour la FDEE présentant la pente la plus faible et correspondant donc à la température la plus importante (la pente est en $1/kT_e$). Notons que pour un gaz donné, la FDEE ne dépend que d'un seul paramètre le champ électrique réduit, E/n , qui représente le rapport du champ électrique à la densité totale du plasma. Plus le champ réduit est important, plus les électrons acquièrent de l'énergie et plus leur température est importante.

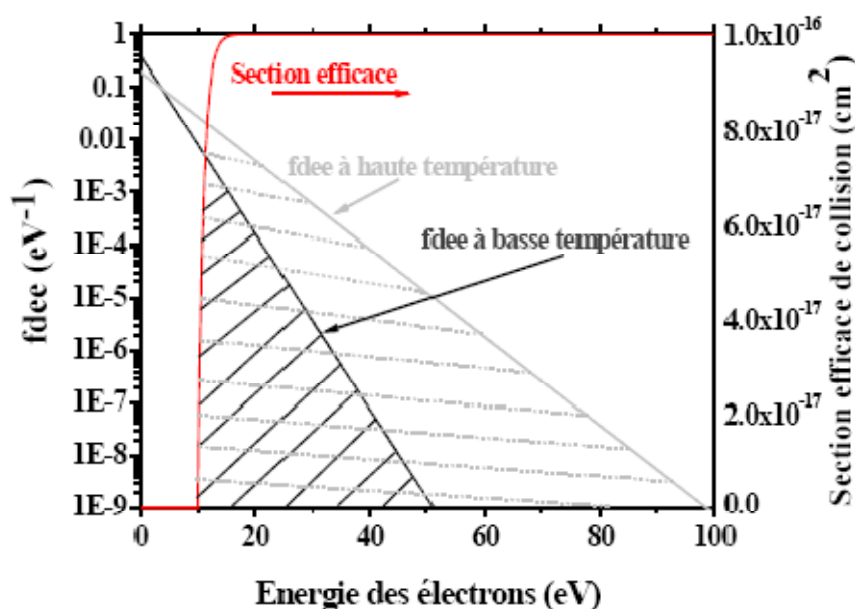


Figure 1-7 Schéma de principe montrant le lien entre une constante de vitesse et l'intégrale de recouvrement entre la section efficace de collision et la fdee (Aggadi 2006)

Le développement illustré ci-dessus dans le cas d'une réaction impliquant une collision par impact d'électrons peut être appliqué, avec quelques nuances, au cas des collisions entre espèces lourdes. Cependant, les constantes de réaction entre lourds peuvent être décrites plus simplement en utilisant une loi d'Arrhenius généralisée :

$$k = k_0 T_e^{n_e} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Équation 1-9

A présent que nous avons donné un aperçu sur les caractéristiques fondamentales et les phénomènes collisionnels dans les plasmas, nous proposons d'aborder les mécanismes de génération et de dépôt d'énergie dans les plasmas. Nous nous contenterons de discuter le cas des décharges capacitatives, créées grâce au champ électrique généré entre deux électrodes, qui font l'objet de ce travail.

1.3.4 Génération des décharges non thermiques à pression atmosphérique

1.3.4.1 Les avalanches d'électrons

Nous considérons une cellule contenant un système de deux électrodes séparées par un espace gazeux isolant (cf. Figure 1-8). Il existe toujours des électrons libres générés par l'action du rayonnement cosmique qui induit des phénomènes de photo-ionisation dans l'espace inter-électrode. En absence de champ électrique, les électrons créés par cette photo-ionisation sont consommés par attachement ou recombinaison dans le gaz. Nous avons donc un équilibre collisionnel qui s'écrit :



En situation normale, i.e., en absence de champ électrique, cet équilibre conduit à des densités d'électrons très faibles et le gaz est donc isolant. A titre d'exemple la densité d'électrons dans l'air est de l'ordre de $1000\text{-}2000\text{ cm}^{-3}$.

Si on applique une tension aux bornes des électrodes on génère un champ électrique uniforme dans l'espace inter-électrode, les électrons germes (libres dans le gaz ou produits par photo-ionisation) sont accélérés dans le champ électrique inter-électrode (champ Laplacien) et gagnent une énergie cinétique supérieure au seuil d'ionisation des molécules ou atomes du gaz. Le libre parcours moyen de l'électron λ_e étant beaucoup

plus petit (70 μm) que la distance entre les deux électrodes, un électron peut induire plusieurs collisions ionisantes pendant son mouvement entre les électrodes (Fridman 2005).

Les électrons créés par ces réactions d'ionisation induites par des électrons germes sont à leur tour accélérés et peuvent provoquer d'autres ionisations. Il s'agit d'un effet de multiplication des charges électriques (électrons et ions) qui augmente la densité de courant dans la décharge. Le nombre d'électrons N_e créé à partir d'un seul électron initial est ainsi donné par :

$$n_e = n_e^0 e^{Ft}$$

Équation 1-10

Où n_e représente la densité d'électrons à l'instant t , n_e^0 la densité d'électrons primaires et F la fréquence de collisions ionisantes.

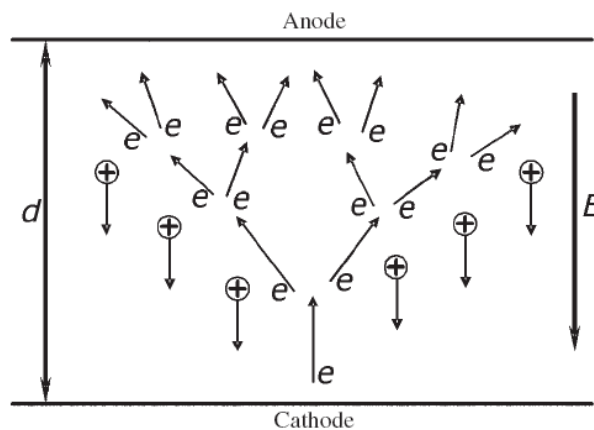


Figure 1-8 Représentation d'une avalanche d'électrons entre deux électrodes

On parle donc de modèle d'avalanche d'électrons. Au cours de son développement, une avalanche est caractérisée par sa taille géométrique, i. e. diamètre en tête d'avalanche, et le nombre d'ions qu'elle contient. Ces deux paramètres sont en fait couplés et ne dépendent pour un gaz donné que du champ électrique et du temps écoulé depuis la naissance de l'électron-germe à l'origine de l'avalanche (Raether 1964). D'un point de vue paramétrique, les effets de la nature du gaz et du champ réduit sur l'évolution de

l'avalanche s'exercent à travers, la vitesse de dérive, le coefficient de diffusion des électrons et les coefficients d'ionisation et d'attachement dans le gaz. En plus de ces processus d'ionisation, les électrons de l'avalanche peuvent être consommés par attachement aux molécules du gaz. La durée de vie de l'avalanche va donc être conditionnée par les valeurs relatives des coefficients d'attachement et d'ionisation, qui dépendent fortement du champ électrique réduit. Comme le montre la Figure 1-9, on constate, qu'un champ électrique plus fort aura tendance à favoriser la cinétique d'ionisation par rapport à la cinétique d'attachement. Les avalanches auront donc tendance à se développer de manière plus importante à fort champ. La valeur limite de champ électrique à partir de laquelle la vitesse d'ionisation dépasse la vitesse d'attachement s'appelle la limite d'ionisation, ou le champ de claquage, du gaz considéré. A titre d'exemple la limite d'ionisation de l'air est de l'ordre de 52 MV.m^{-1}

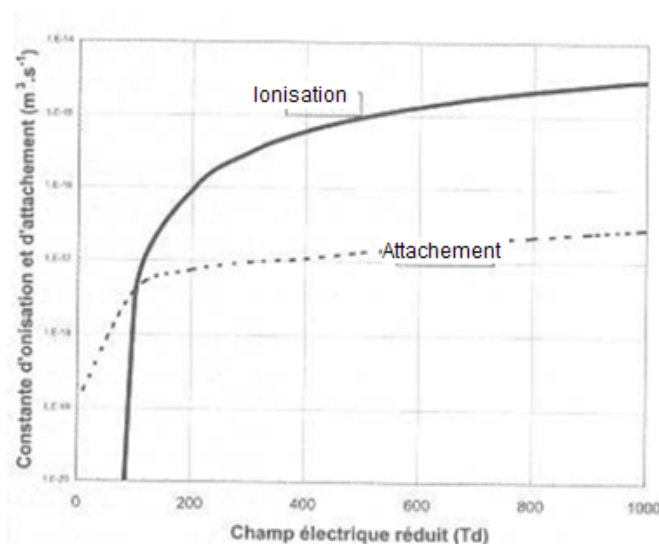


Figure 1-9 Évolution des coefficients d'ionisation et d'attachement en fonction du champ électrique réduit dans l'air (Raether 1964)

1.3.4.2 Les streamers

La théorie sur les streamers a été développée suite aux travaux de (Raether 1964) (Loeb 1965) (Graggs 1954). Elle a permis d'expliquer pourquoi le claquage peut être observé à des tensions relativement faibles lorsque l'on travaille avec un système d'électrodes

dissymétriques. La théorie du streamer stipule que le développement d'une avalanche se fait dans le champ Laplacien tant que sa taille reste inférieure à une certaine limite, estimée à 10^8 - 10^{10} ions, soit $1,6 \cdot 10^{-11}$ C à $1,6 \cdot 10^{-9}$ C. A partir de cette limite, le champ de charge d'espace de l'avalanche devient aussi important que le champ électrique imposé. A partir de cet instant c'est le champ de charge d'espace qui pilote la dynamique de la décharge. L'avalanche transformée en streamer correspond alors à une onde d'ionisation qui se propage sous l'effet de son propre champ de charge d'espace. La décharge se structure en filaments dont la tête est une zone de charge d'espace caractérisée par un très fort champ local, c'est le streamer. Le corps du filament de décharge est une zone quasi-neutre où le champ de charge d'espace est faible. Les valeurs de champ réduit en tête de micro-décharge dans la région du streamer sont généralement de plusieurs centaines de Td ($1\text{Td}=10^{-23} \text{ V.m}^2$), alors que le champ réduit à l'intérieur du canal quasi-neutre est généralement de l'ordre de 20 Td. Le mécanisme de propagation de streamer par photo-ionisation conduit à des valeurs de vitesse de propagation du streamer de l'ordre de 10^7 m.s^{-1} , très supérieure à la vitesse de dérive des électrons d'une avalanche qui est de l'ordre de 10^5 m. s^{-1} .

Comme la propagation d'un streamer ne dépend que de son propre champ de charge d'espace, elle peut à priori avoir lieu vers la cathode ou vers l'anode. Comme on peut le voir sur la Figure 1-10, cette possibilité permet de distinguer deux types de streamers : les streamers anodiques dont la propagation est liée aux électrons et les streamers cathodiques dont le développement est lié aux photons émis par la micro-décharge.

L'existence de streamer cathodique, pour lequel l'onde d'ionisation se propage dans le sens contraire de la direction de dérive des électrons, se fait par l'apport d'électrons en tête de micro-décharge au niveau du streamer grâce à des phénomènes de photo-ionisation. Si un photon émis par la décharge parvient en tête de streamer en aval de celui-ci, il va donner lieu à une petite avalanche qui va se diriger vers la zone de charge d'espace positive en tête de streamer. Le champ dans cette région est d'ailleurs si intense que l'avalanche se développe de manière conséquente avant de rejoindre le streamer et contribuer à sa propagation.

La propagation d'un streamer peut s'accompagner d'un phénomène de ramification tridimensionnelle qui conduit à l'apparition de plusieurs canaux de propagation. Cette ramification est d'autant plus importante que la tension appliquée est grande. Son occurrence montre que l'initiation et la propagation d'un streamer n'est pas un phénomène totalement directionnel, i.e. de la cathode vers l'anode ou l'inverse, mais présente, au moins en partie, un caractère isotrope et aléatoire.

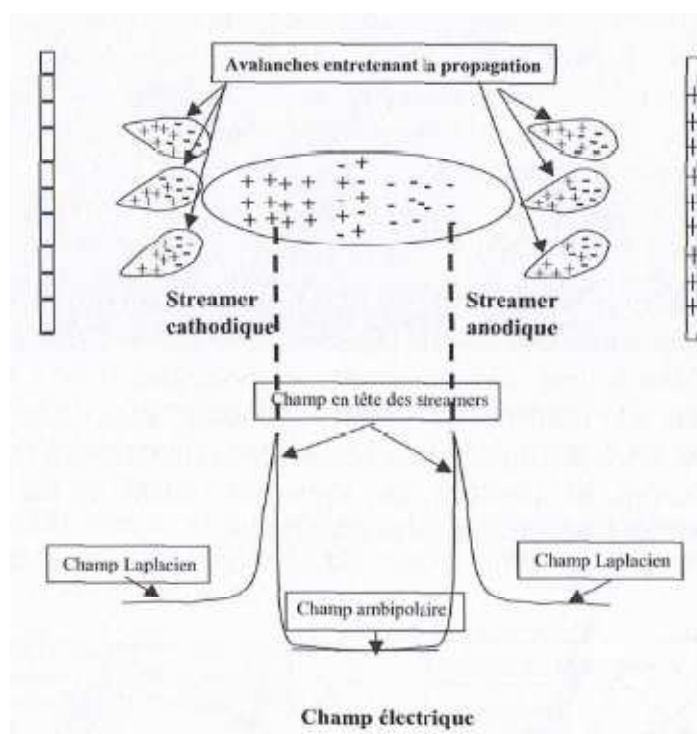


Figure 1-10 Micro-décharge se développant à ses deux extrémités avec un streamer anodique et un streamer cathodique (Hassouni 2004)

Le Tableau 1-6 récapitule les principales caractéristiques d'un filament de plasma dans une DBD (Guaïtella 2006).

Tableau 1-6 Grandeurs caractéristiques d'un filament de plasma dans une DBD (Guaïtella 2006)

Paramètre	Valeur
Temps de propagation de la tête	5-10 ns
Temps de vie du canal conducteur	100-200 ns
Densité électronique	10^{14} - 10^{15} cm ⁻³
Charge transférée	0,1-1 nC
Energie	1 µJ
Largeur de la zone de chute de potentiel cathodique	10 µm
Champ maximum dans la tête	250 a 1000 Td
Echauffement du gaz	< 10 °C

1.3.4.3 La décharge couronne positive comme source de streamers

La décharge couronne est une décharge hors-équilibre avec une faible densité de courant. Elle est réalisée à l'aide de deux électrodes fortement dissymétriques, afin d'obtenir un champ électrique important, plus important que la limite d'ionisation, au voisinage de l'électrode ayant le plus petit rayon de courbure. Les processus d'ionisation sont alors initiés dans la région où le champ électrique est le plus intense. Celle-ci correspond au voisinage de l'électrode à forte courbure où naissent et commencent à se développer les avalanches. Ces avalanches se transforment en streamers positifs qui se propagent par photo-ionisation vers la cathode de plus faible courbure.

Pour ces décharges positives, la nature du matériau de l'électrode utilisée intervient relativement peu dans le processus de décharge. La présence de relief particulier peut par contre générer des points de champ fort et donc privilégier le départ d'avalanche et la formation de streamer très localement.

Le dispositif (Figure 1-11) se compose d'une anode (fil, pointe, cylindre) et d'une cathode (plane ou cylindrique), la source d'alimentation DC est pulsée. Le plasma crée

une couronne lumineuse autour du fil: c'est pourquoi cette décharge s'appelle "couronne".



Figure 1-11 Principe de la décharge couronne

On distingue trois types de régimes qui apparaissent dans l'ordre croissant de la tension appliquée.

On a tout d'abord un régime « burst » à basse tension. Ce régime est caractérisé par de très faibles pulses de courant d'intensité comprise entre 10^{-8} A et quelques centaines de μ A. Ces pulses s'établissent en environ 20 ns et durent environ quelques centaines de nanosecondes. Ils correspondent à des éclats de décharges qui ont lieu au voisinage immédiat de l'électrode à forte courbure. L'établissement de ces éclats de décharge a lieu par initiation d'une avalanche au voisinage de l'électrode. Les électrons de l'avalanche se dirigent en se développant vers l'anode. On assiste alors éventuellement à une transition avalanche/streamer et à l'établissement d'un champ de charge d'espace qui s'oppose au champ Laplacien. L'action du champ de charge d'espace fait en sorte que le champ total devient trop faible pour entretenir la décharge ou permettre l'initiation d'une autre avalanche. On assiste à une déplétion des électrons par attachement avec les molécules du gaz ou absorption à l'anode. Il reste une charge d'espace positive formée par les ions positifs produits lors de la phase de décharge. Ces ions vont dériver loin de l'anode jusqu'à ce que la charge d'espace autour de celle-ci diminue à un niveau où le champ total devient assez important pour ré-initier un nouvel éclat de décharge. La fréquence de ces éclats de décharges est typiquement de l'ordre du temps caractéristique de dérive des ions. De ce fait, la fréquence des pulses augmente avec la tension appliquée et peut atteindre des valeurs de l'ordre de quelques KHz.

Lorsque l'on continue à augmenter la tension, les avalanches initiées près de l'anode donnent naissance à des streamers de plus en plus vigoureux. Deux cas de figures peuvent avoir lieu selon le pouvoir attachant du gaz.

Dans un gaz où l'attachement est faible, les avalanches initiées au voisinage de l'anode se développent de manière assez importante pour acquérir une charge d'espace permettant d'induire une onde d'ionisation cathodique. Si la tension reste à un niveau raisonnable, ces ondes d'ionisation vont se propager vers la cathode et s'éteindre dans l'espace inter-électrode. La propagation de ces streamers est assurée par les processus de photo-ionisation dans le gaz. Ceux-ci peuvent conduire à une ramification du streamer initial qui acquiert une structure tridimensionnelle. La succession des phases d'initiation, de propagation ramification et d'extinction des micro-décharges de streamers constitue le cycle élémentaire d'une décharge couronne.

Si maintenant le gaz présente un pouvoir d'attachement important, les avalanches près de l'anode vont donner lieu à la formation d'un nuage d'ions négatifs qui va induire un champ de charge d'espace au voisinage de la décharge. Dans cette zone relativement limitée et comprise entre le nuage d'ions négatifs et l'anode règne un champ fort qui peut donner lieu, si le gaz est suffisamment attachant à un claquage de type Townsend où le nuage d'électron négatif joue le rôle de cathode. Les électrons formés par photo-ionisation dans l'espace compris entre le nuage d'ions négatifs et l'anode vont être accélérés vers l'anode en induisant une forte ionisation dans cette espace. Les ions positifs produits par l'ionisation sont accélérés vers les ions négatifs où ils subissent une neutralisation mutuelle. Le régime de décharge ainsi obtenu est stable, stationnaire et auto-entretenu.

Si on continue à augmenter la tension, les streamer, générés sont de plus en plus importants et finissent par atteindre la cathode. La Figure 1-12 présente les différentes phases du mécanisme de propagation d'un streamer positif.

- Les phases b et c, correspondant à la génération et au passage du streamer primaire. Durant ces deux phases, le courant croît de façon quasi-linéaire.

- La phase d correspond à la jonction entre les deux électrodes par le streamer, cette jonction initie alors une décharge luminescente due à la compression du champ de charge d'espace au voisinage de la cathode et à une chute de potentiel cathodique. Cette phase correspond à une montée brutale du courant vers son maximum. Les courants associés à ces streamers sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de milliampères.
- Les phases e, f et g, correspondent à la traversée du streamer secondaire, possédant une vitesse beaucoup plus faible (de l'ordre de 100 fois inférieure à celle du streamer primaire). La courbe de courant présentée en dessous du mécanisme de propagation nous montre, que ce streamer secondaire n'engendre pas de modification notable du comportement descendant du courant mesuré. Si le champ électrique est tel que le coefficient d'ionisation reste inférieur au coefficient d'attachement, cette accumulation de charge d'espace n'aura pas lieu. L'attachement majoritaire entraînera alors l'extinction du canal ionisé avant le début d'un nouveau cycle de décharge. La succession des phases d'initiation, de propagation-ramification et d'extinction des micro-décharges de streamers constitue le cycle élémentaire d'une décharge couronne. Les streamers générés dans une couronne positive permettent d'atteindre des valeurs de champ réduit en tête de streamer de plusieurs centaines de Td, alors que le champ réduit à l'intérieur du canal est généralement de l'ordre de 20 Td.
- Tableau 1-7 regroupe les caractéristiques électriques de la décharge couronne.
- Enfin, le dernier régime, correspondant à la dernière phase h, n'intervient que dans les cas où la tension appliquée est supérieure à la tension de claquage. Les streamers générés sont de plus en plus importants et finissent par atteindre la cathode. On déclenche comme décrit précédemment une onde d'ionisation qui se propage de la cathode vers l'anode afin d'équilibrer le potentiel entre les deux électrodes. Le champ réduit est supérieur à une valeur critique correspondant à un coefficient d'ionisation supérieur au coefficient d'attachement. Il se forme alors une structure filamenteuse ayant des caractéristiques similaires à la décharge continue. Cette phase correspond au passage à l'arc du milieu, l'énergie est fortement localisée sur un seul conduit et se dissipe sous forme thermique

(températures de plusieurs milliers de degrés) et non chimiques. Durant cette phase, on peut noter que la croissance du courant est exponentielle, les courants mesurés typiquement dans de telles situations étant généralement supérieurs d'un ordre de grandeur à ceux mesurés dans le cas d'un streamer simple.

Tableau 1-7 Caractéristiques physiques de la décharge couronne (Sigmond 1984)

Tension (kV)	1-100
Courant (A)	10^{-10} - 10^{-3}
Champ électrique (kV.cm^{-1})	1-10
Champ électrique réduit (Td)	1-200
Densité des électrons (cm^{-3})	10^{13}
Énergie des électrons (eV)	1-5

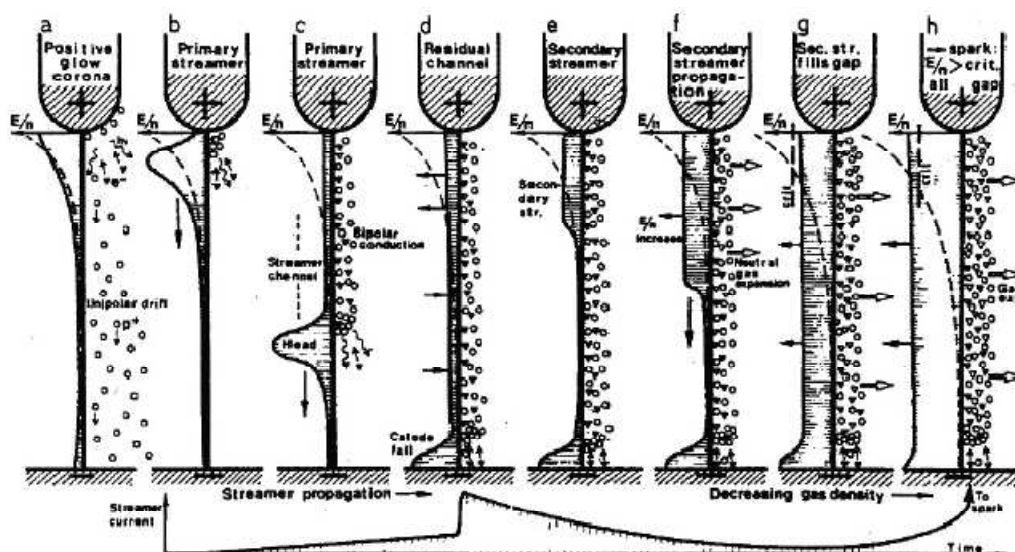


Figure 1-12 Mécanisme de propagation d'un streamer positif (Sigmond 1984)

1.3.5 Conclusions

Deux types de décharges non thermiques à pression atmosphérique sont généralement utilisés pour développer des procédés de traitement d'effluents contenant des hydrocarbures. Il s'agit de la décharge couronne et à barrière diélectrique. Nous avons

choisi dans ce travail d'utiliser une décharge couronne positive. Le problème de ce type de décharges réside dans sa tendance à transiter à l'arc. Pour contourner ce problème, nous avons opté pour l'utilisation de décharges en régime de tension pulsée. Dans ce cas le pulse de tension doit être d'une durée inférieure au temps nécessaire à l'échauffement du filament de décharge, phénomène qui contrôle la transition streamer/étincelle. On peut remarquer aussi que l'utilisation de barrière diélectrique est également employée pour éviter la formation de ces arcs.

La section suivante fait l'état de l'art du traitement d'hydrocarbures par décharges atmosphériques non-thermiques de type couronnes pulsées et à barrière diélectriques.

1.4 Procédés plasma non thermiques pour l'oxydation des HC

L'élimination des molécules toxiques atmosphériques par plasma non-thermique est sujet à de nombreuses recherches depuis le début des années 80 (Vercammen 1997).

Les avantages de l'utilisation de ces décharges électriques dans l'élimination de polluants résident dans le fait que cette technique :

- A la capacité de traiter simultanément plusieurs types de polluants,
- Ne nécessite pas de diluer les concentrations de polluant,
- A un coût de fonctionnement limité, i.e. 0,5 à 3 Wh.m⁻³,
- A une maintenance réduite,
- Est facile à installer, a un faible encombrement, ne nécessite pas de pompe,
- Ne nécessite pas de chauffer le gaz avant de le dépolluer : rapidité de mise en œuvre,
- Est peu sensible aux variations de concentrations et aux changements de composition d'air à traiter

1.4.1.1 Espèces actives produites dans les décharges

Le plasma non-thermique est un procédé d'oxydation impliquant des espèces très réactives donnant lieu à des réactions chimiques très rapides. Le Tableau 1-8 récapitule les espèces actives majoritaires présentes en phase gaz en décharge couronne et dans une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) dans l'air humide et la Figure 1-13 montre les principales voies des réactions radicalaires.

Tableau 1-8 Espèces actives majoritaires présentes en phase gaz en décharge couronne et DBD (Kim 2004; Tendero 2006)

O ₂	N ₂	Air	Air humide
$O(^3P, ^1D, ^1S)$, O_2^+ , O_2^* , O_3	$N_2^*(A^3\Sigma)$, N_2^+	$O(^3P, ^1D, ^1S)$, O_2^+ , O_2^* , O_3 , N_2^* , $N_2^*(A^3\Sigma)$, N_2^+ , NO	$O(^3P, ^1D, ^1S)$, O_2^* , O_2^+ , O_3 , OH, N_2^* , N_2^+ , NO, HO ₂

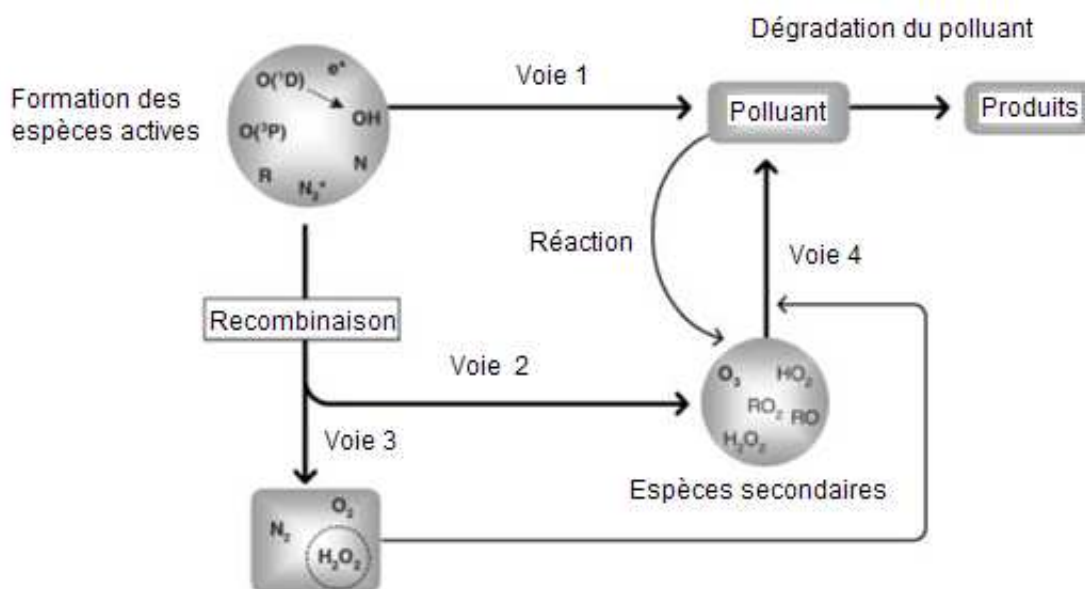


Figure 1-13 Processus réactionnels des radicaux

Dans l'air pollué, par un HC par exemple, les espèces actives, une fois formées, peuvent emprunter trois voies réactionnelles. La première consiste en une action directe sur le

polluant. Les autres voies mettent en jeu des réactions de recombinaison primaires ou secondaires. En général l'objectif d'un procédé de dépollution est de privilégier la voie 1, qui correspond aux réactions des radicaux primaires avec le polluant.

1.4.1.2 Définition de coût énergétique de dégradation, du taux résiduel de dégradation et des rendements d'oxydation en CO et CO₂

Les performances du procédé sont évaluées à travers :

- Le taux de dégradation du polluant qui est évalué via le taux résiduel en %,
- les rendements matière d'oxydation du polluant en CO et CO₂ en %,
- la nature des produits formés et
- le coût énergétique de la dégradation en J.L⁻¹.

Le taux résiduel du polluant et les rendements matière d'oxydation en CO et CO₂ sont définis ainsi :

$$Taux\ résiduel = \frac{[C_m H_n]}{[C_m H_n]_{initial}} \times 100 \quad \text{Équation 1-11}$$

$$Rendement\ en\ CO_2 = \frac{[CO_2]}{m[C_m H_n]_{initial}} \times 100 \quad \text{Équation 1-12}$$

$$Rendement\ en\ CO = \frac{[CO]}{m[C_m H_n]_{initial}} \times 100 \quad \text{Équation 1-13}$$

En ce qui concerne les paramètres de contrôle du procédé, on peut penser dans un premier temps qu'ils sont nombreux, énergie déposée, nature des effluents, températures, etc. Ceci n'est pas tout à fait vrai si on se remet dans le contexte de l'application recherchée. En effet, les paramètres de composition et de température des effluents gazeux sont complètement fixés dans une certaine plage par le régime de fonctionnement moteur. Ceci n'est pas le cas de l'énergie injectée dans la décharge qui

constitue à la fois un critère majeur quant à l'évaluation des performances du procédé et un paramètre de contrôle du procédé sur lequel on peut jouer pour optimiser la dégradation.

Le paramètre énergétique pertinent qui vient naturellement à l'esprit lorsque l'on s'intéresse au procédé de dégradation par décharge électrique est la quantité d'énergie nécessaire à la dégradation d'une unité de masse de polluants. Cependant, la plupart des travaux publiés sur la dépollution par décharge électrique décrivent la dégradation à travers l'énergie dépensée par litre d'effluent traité. Nous avons préféré adopter la même définition dans ce travail. Sachant que nous allons travailler sur une concentration à peu près constante en polluant, les variations de l'énergie dépensée par unité de volume d'effluent sont proportionnelles à l'énergie dépensée par unité de masse de polluant.

L'énergie déposée par litre d'effluent, appelée énergie spécifique (exprimé en $J.L^{-1}$), est obtenue à partir du rapport de la puissance injectée dans la décharge au débit de gaz. Elle est donc estimée à l'aide de l'expression suivante :

$$Energie\ spécifique = \frac{P}{D}$$

Équation 1-14

P étant la puissance (W) et D le débit ($L.s^{-1}$).

Une autre grandeur très utilisée dans l'évaluation des performances d'un procédé dans l'élimination d'une molécule est le coût énergétique. La notion de coût énergétique vient d'un modèle cinétique chimique global simplifié proposé par (Rosocha 1999; Yan 2001; Mok 2002). Ce modèle, qui suppose que les concentrations sont uniformément distribuées à l'intérieur du réacteur, implique quatre réactions :

- Une réaction de production de radicaux R (Réaction 1-8),
- Une réaction d'élimination du polluant X (Réaction 1-9),
- Une réaction de terminaison linéaire radicalaire (Réaction 1-10) et,
- Une réaction de terminaison non-linéaire radicalaire (Réaction 1-11)



M, R, X, A, B, et C représentent respectivement les précurseurs d'oxydation, les radicaux, le polluant et les sous-produits. k_1 , k_2 , les k_3 et les k_4 sont les constantes de réaction.

La vitesse de la Réaction 1-8 peut s'exprimer à partir de la constante k_1 de réaction par impact d'électrons. On peut également l'exprimer en fonction de la puissance dissipée dans la décharge selon :

$$v_{1-8} = k_1 n_M n_e = k P_v \quad \text{Équation 1-15}$$

Où k , l'efficacité énergétique de production du radical R, représente l'énergie nécessaire à la production d'une mole de R dans le streamer. n_e Et n_M sont les densités en électron et en gaz plasmagène (cm^{-3}) dans la décharge, P_v est la puissance par unité de volume exprimée en W.L^{-1} .

La propagation multiple des radicaux aboutissant à une réaction sur l'espèce polluante est décrite à l'aide d'un processus globale en une étape (Réaction 1-9). Les réactions de terminaison des radicaux du premier et second ordre sont également décrites à l'aide de deux processus globaux en une étape (Réaction 1-10) et (Réaction 1-11).

En supposant que R est à l'état quasi-stationnaire et que la réaction 1-10 constitue le processus principal de sa consommation, nous pouvons facilement montrer que l'évolution temporelle de [X] dans le volume d'un streamer est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{d[X]}{dt} = -\frac{k_2 k P_v}{k_3 [M]} [X]$$

Équation 1-16

En intégrant l'Équation 1-16 sur le temps de séjour t , dans le volume du streamer, on obtient :

$$\frac{[X]}{[X]_0} = e^{-\frac{E}{\beta}}$$

Équation 1-17

Où

$$\beta = \frac{k_3 [M]}{k_2 k}$$

Équation 1-18

On peut alors écrire le :

$$\beta = \frac{k_3 P}{k_2 k_1 n_e D t}$$

Équation 1-19

β est le coût énergétique d'élimination d'une molécule ($J.L^{-1}$) dans la décharge, P est la puissance déposée dans la décharge (W), t est le temps de séjour dans la décharge et D , le débit du gaz chargé en polluant ($L.s^{-1}$)

β est dépendant de la température et suit la loi d'Arrhenius suivante :

$$\ln(\beta) = A + \frac{B}{T}$$

Équation 1-20

Où A , B et T sont respectivement les coefficients et la température du gaz.

1.4.1.3 État de l'art sur l'oxydation de l'acétylène, du toluène et du naphthalène

En réponse aux demandes croissantes en performance économique, beaucoup de chercheurs ont essayé d'améliorer l'efficacité du procédé plasma non-thermique pour décomposer les COV en utilisant divers réacteurs, tels que la couronne pulsée, la décharge à barrière diélectrique, la décharge de surface, etc....(Penetrante 1996; Smulders 1998; McAdams 2001; Yan 2001; Mok 2002; Kim 2005; Guaitella 2006; Blin-Simiand 2007; Thevenet 2007; Van Durme 2007; Rousseau 2007).

Le Tableau 1-9 donne une liste non-exhaustive des valeurs de coût énergétique d'élimination d'hydrocarbures étudiés dans les décharges citées ci-dessus à température ambiante. La gamme de concentration employée, i.e. de la dizaine au millier de ppm correspond aux limites de concentrations d'hydrocarbures détectés en sortie de pot d'échappement de voiture (paragraphe 1.2.4).

Tableau 1-9 Efficacité de différents procédés plasma impliquant les décharges couronnes et DBD sur la destruction de COV à différentes concentrations à température ambiante

Molécule	Concentration (ppm)	Coût énergétique (J.L ⁻¹)	Décharge	Références
Chlorure de méthylène	160	1490	Couronne pulsée	(Yan 2001)
Acétate de méthyle	130	1600	Couronne pulsée	(Yan 2001)
Acetone	800	3540	Couronne pulsée	(Penetrante B. M. 1996)
1,1,1-TCA	80-1000	140	Couronne pulsée	(Yan 2001)
Benzène	150	670	Couronne pulsée	(Smulders 1998)
E-1,2-Dichloroéthylène	170-190	8	Couronne pulsée	(Yan 2001)
Ethylène	150-2500	41	Couronne pulsée	(Smulders 1998)
Methanol	260	260	Couronne pulsée	(Yan 2001)
Pentane	80-1000	190	Couronne pulsée	(Smulders 1998)
Perchloroéthylène	370-400	50	Couronne pulsée	(Yan 2001)
Styrène	110	11	Couronne pulsée	(Smulders 1998)
Trichloroéthylène	500	10	DBD	(Smulders 1998)

Dans ce travail de thèse, il a fallu faire un choix de molécules à étudier. Ce choix s'est fait à partir d'une liste, présentée Tableau 1-10, de composés organiques volatils faisant partie des précurseurs d'ozone et de suies pour lesquels des mesures sont conseillées dans la Directive n°2003/3/CE. Parmi ces molécules, nous avons décidé de mener une

série d'études expérimentales sur l'élimination des molécules suivantes par décharge couronne :

- L'acétylène, espèce précurseur des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et des suies. L'acétylène fera l'objet d'une étude cinétique chimique numérique en plus de l'étude expérimentale. Cette étude numérique permettra d'analyser en détail les processus déterminants dans l'oxydation de l'acétylène et les produits de cette oxydation. Jusqu'à présent, très peu d'études ont été réalisées sur ce sujet. Cette étude sur l'acétylène sera complétée par une analyse de l'oxydation de l'éthylène et de l'éthane de manière à comparer comment l'efficacité de l'oxydation de HC sous décharge électrique évolue avec leurs structures,
- Le toluène, hydrocarbure à 1 cycle aromatique. Cette molécule très largement étudiée dans la littérature en DBD, a été très peu étudiée en décharge couronne pulsée. Cette étude permettra notamment d'effectuer une comparaison entre les décharges DBD et couronne. Nous tenterons d'examiner si les mécanismes d'oxydation du cycle aromatique du toluène dans d'autres conditions peuvent être étendus à l'oxydation sous décharge,
- Le naphthalène, hydrocarbure aromatique à 2 cycles aromatiques. Composé le plus simple de la grande famille des HAP. Aucun HAP n'a fait l'objet d'un travail en plasma atmosphérique non-thermique. Des études sur l'efficacité énergétique de la décharge couronne et sur le mécanisme d'oxydation seront réalisées.

**Tableau 1-10 Liste des COV pour lesquels des mesures sont conseillées par la
Directive n° 2002/3/CE**

1-Butène	n-Butane	n-Pentane	i-Hexane	m+p-Xylène
Éthane	i-Butane	i-Pentane	n-Heptane	o-Xylène
Éthylène	Isoprène	1-Pentène	n-Octane	1,2,4-Triméthylbenzène
Acétylène	trans-2-Butène	2-Pentène	i-Octane	1,2,3-Triméthylbenzène
Propane	cis-2-Butène	Éthylbenzène	Benzène	1,3,5-Triméthylbenzène
Propène	1.3-Butadiène	n-Hexane	Toluène	Formaldéhyde

1.4.1.3.1 Etat de l'art sur l'oxydation de l'acétylène par plasma

Si l'on référence toutes les études réalisées sur le traitement de l'acétylène par plasma atmosphérique non-thermique, on s'aperçoit que très peu d'équipes se sont penchées sur la question. (Rousseau 2004; Guaitella 2006; Thevenet 2007; Rousseau 2007) ont travaillé sur l'oxydation de l'acétylène par DBD dans l'air. Ils ont obtenu des taux de dégradation de l'ordre de 25% à une énergie spécifique de 180 J.L^{-1} . Les produits majoritaires de dégradation dans leurs dispositifs sont le CO et le CO₂ qui permettent de boucler le bilan de carbone. Ces auteurs ont cependant détecté de très faibles concentrations des espèces intermédiaires stables telles que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le glyoxal et l'acide formique. Ils ont proposé trois voies d'oxydation passant par ces intermédiaires et schématisées dans la Figure 1-14 ci-dessous :

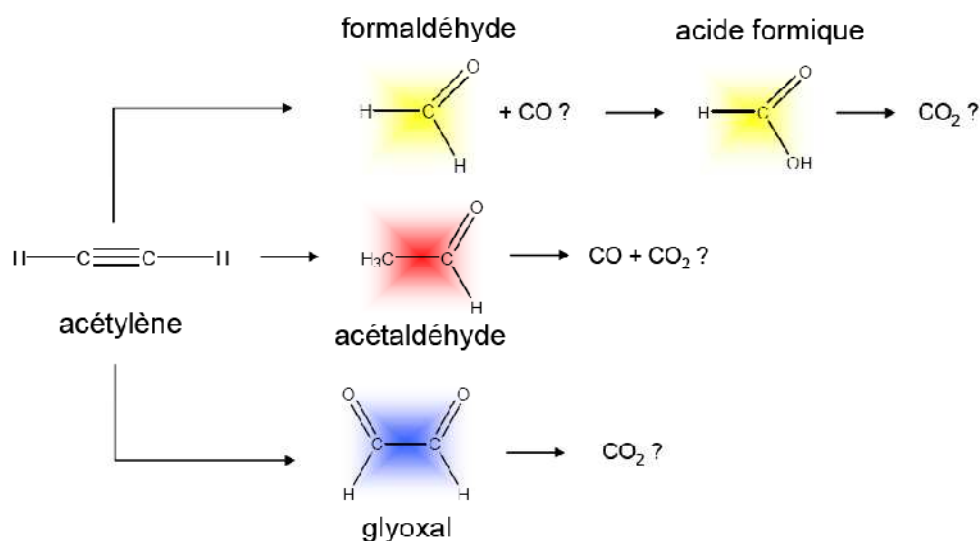


Figure 1-14 Acides et aldéhydes identifiés dans la phase gaz en post décharge (Guaïtella 2006)

1.4.1.3.2 Etat de l'art sur l'oxydation du toluène sous décharge

De nombreux travaux (Mok 2002; Kim 2005; Blin-Simiand 2007; Van Durme 2007) ont déjà été réalisés sur l'oxydation du toluène par DBD et dans une moindre mesure par décharge couronne. La Figure 1-15 présente un résultat typique de l'évolution du taux de toluène résiduel à l'issue d'un traitement par décharge à barrière diélectrique (Blin-Simiand 2007). A température ambiante, le coût énergétique est de 150 J.L^{-1} et diminue exponentiellement avec l'augmentation avec la température jusqu'à atteindre une valeur de 50 J.L^{-1} à 250°C . Cette évolution est en accord avec les prédictions du modèle de (Yan 2001) discuté dans le paragraphe 1.4.1.2.

Quant à la sélectivité en CO_x , nous pouvons constater sur la Figure 1-15 qu'elle peut atteindre des valeurs de 95 % au maximum à haute température et à haute énergie, i.e. 300 J.L^{-1} . Nous avons donc une part de toluène qui est transformée en sous-produits d'oxydation incomplète. Le Tableau 1-11 donne des exemples de sous produits majoritaires rencontrés dans la littérature. On s'aperçoit que l'oxydation du groupement méthyle du toluène est un résultat constant qui revient en permanence. Elle mène à la

formation du benzaldéhyde, de l'alcool benzylique, ou bien encore du phénol et de ses dérivés.

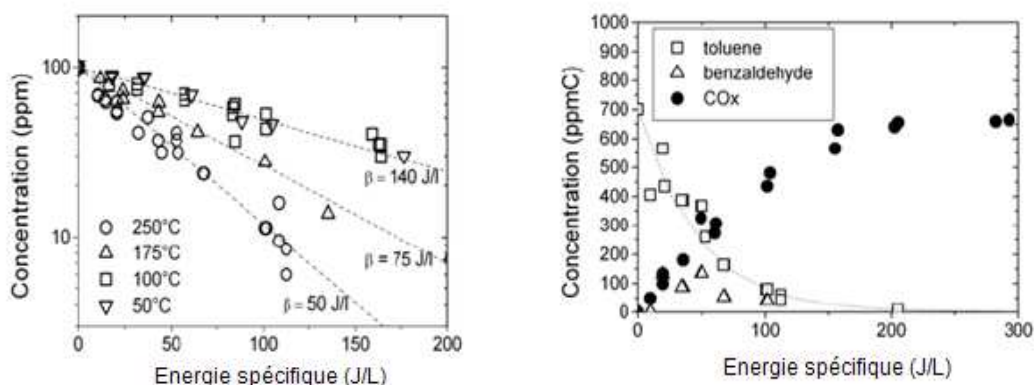


Figure 1-15 A gauche, variation de la concentration résiduelle en toluène en fonction de l'énergie spécifique et à droite, évolution de la concentration de toluène, des oxydes de carbone et du benzaldéhyde en fonction de l'énergie déposée dans une DBD d'air (Blin-Simiand 2007)

Tableau 1-11 Exemple de sous produits obtenus en sortie de réacteur DBD lors du traitement du toluène dans une décharge d'air

Sous-produits	(Blin-Simiand 2007)	(Van Durme 2007)
Benzaldéhyde	X	X
Phénol	X	
Alcool benzylique	X	X
Benzonitrile	X	
Méthylbenzonitrile (3 isomères)	X	
Bibenzyl	X	
Benzène méthyle phényle méthyle	X	
Acide formique		X
3-méthyle-4-méthyle-nitrophénol		X
5-méthyle-4-méthyle-nitrophénol		X
4-méthyle-2-propylfurane		X
4-nitrophénol		X
2-méthyle-4,6-dinitrophénol		X

Le Tableau 1-12 donne une synthèse sur l'efficacité des différents procédés plasma impliquant les décharges couronnes et DBD sur la destruction du toluène dans l'air à 25 °C. On s'aperçoit sur ce tableau que les coûts énergétiques de l'oxydation de le toluène sous décharge se situent dans une fourchette de 50 à 150 J.L⁻¹, que ce soit un traitement avec décharge couronne ou DBD.

Tableau 1-12 Efficacité de différents procédés plasma impliquant les décharges couronnes et DBD sur la destruction du toluène dans l'air à température ambiante

Molécule	Concentration (ppm)	Coût énergétique (J.L ⁻¹)	Décharg e	Références
Toluène	130-450	100	Couronn e	(Yan 2001)
Toluène	100	80	DBD	(Krasnoperov 1996)
Toluène	100	140	DBD	(Blin-Simiand 2007)

A partir de l'analyse par GC-MS des effluents résultant de l'oxydation du toluène, (Van Durme 2007) a proposé un mécanisme de dégradation du toluène mettant en jeu certaines espèces identifiées dans les produits de dégradation. Le mécanisme proposé est relativement complexe. Il est présenté sur la Figure 1-16. Il met en jeu des espèces relativement stables comme l'acide formique, le benzaldéhyde, l'alcool benzylique et des dérivés du phénol.

1.5 Destruction des HC produits lors du démarrage à froid dans un réacteur plasma à pression atmosphérique avec un lit fixe de matériau

1.5.1 Introduction

L'utilisation à grande échelle des procédés plasmas pour la dépollution se heurte aux problèmes posés par les faibles valeurs de l'efficacité énergétique et la formation de sous-produits toxiques. Ce dernier point concerne notamment les décharges d'air et d'hydrocarbures où on assiste à la formation du monoxyde de carbone, de dépôts polymères et d'oxydes d'azote. C'est pour cela que l'association du plasma et de matériaux poreux ou catalytiques à lit fixe présente un grand intérêt pour la dégradation de molécule où l'amélioration de la cinétique des réactions est nécessaire. L'idée principale est d'utiliser les propriétés du plasma par la création d'espèces actives pour assister le matériau et augmenter son efficacité dans un procédé donné. Certains travaux montrent que la combinaison plasma/matériau permet d'obtenir un effet synergique permettant d'améliorer l'efficacité énergétique et augmenter la sélectivité en CO₂ (Kim 2003) (Holzer 2002) (Wang 1999). Cette association permet également de déplacer la distribution des produits secondaires vers des états plus oxydés.

Deux approches dans l'association du plasma non-thermique et de la catalyse sont possibles. On distingue en effet l'approche des « techniques successives », où le catalyseur est situé en post décharge, de l'approche des « techniques simultanées » où il est placé au niveau de la décharge (Khacef 2005) (Futamura 2002).

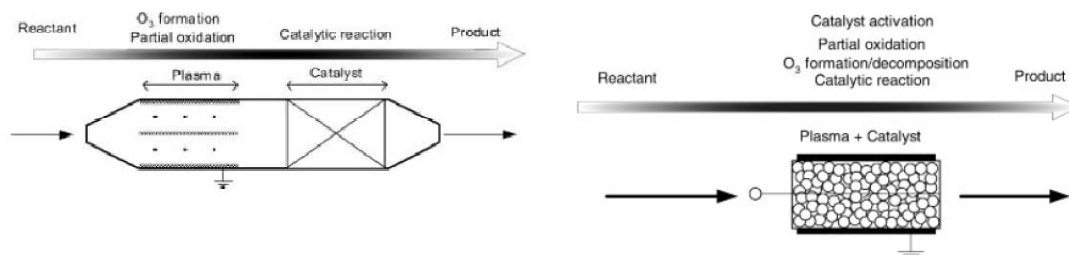


Figure 1-17 A gauche, techniques successives (Khacef 2005)

La première technique semble plus adaptée au traitement des échappements moteurs tandis que la seconde est plus utilisée pour l'élimination des COV. La Figure 1-18 montre un exemple de prototype de l'association plasma catalyseur en post décharge.

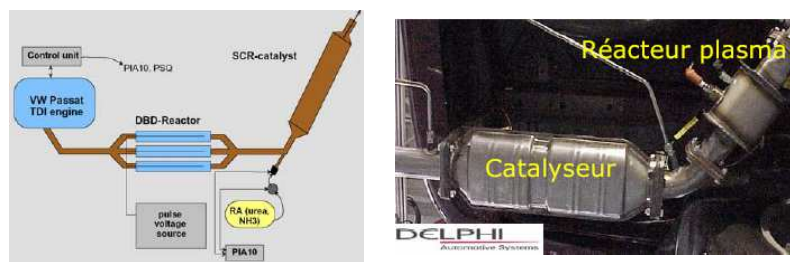


Figure 1-18 Système prototype plasma catalyseur monté sur véhicule (Khacef 2005)

Dans l'approche des « techniques simultanées », on peut distinguer trois possibilités selon l'implantation du catalyseur :

- Réacteur à lit fixe (Packed Bed) : le catalyseur, constitué de billes maintenues entre les deux électrodes, est au contact du plasma (Figure 1-19). Les pertes de charge intrinsèque à ce type de système rendent difficile le traitement de forts débits de gaz.
- Réacteur à lit fluidisé : la circulation du catalyseur entre les électrodes est assurée par le débit de l'effluent à traiter.
- Réacteur avec électrodes recouvertes de catalyseur (cas de la DBD)

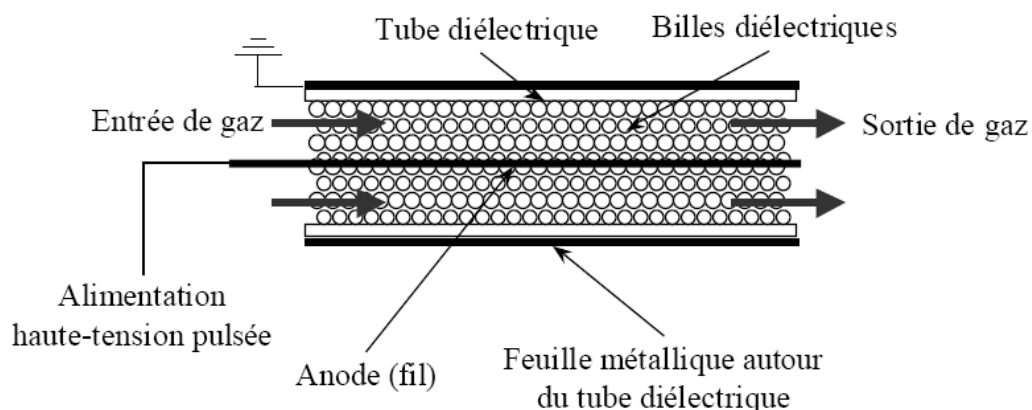


Figure 1-19 Réacteur à lit fixe (Packed Bed)

La Figure 1-20 montre une comparaison entre les sélectivités en CO et CO₂ de l'oxydation du benzène dans différents réacteurs (Kim 2004). La couronne pulsée donne le plus mauvais rendement en CO_x et la plus mauvaise sélectivité en CO₂ (i.e. 20 %). La DBD en volume et de surface présentent des tendances très similaires en termes de rendement et de sélectivité en CO₂ (i.e. 40 %). Le réacteur Packed Bed donne un rendement en CO_x et une sélectivité en CO₂ plus élevée, i.e. 55 %.

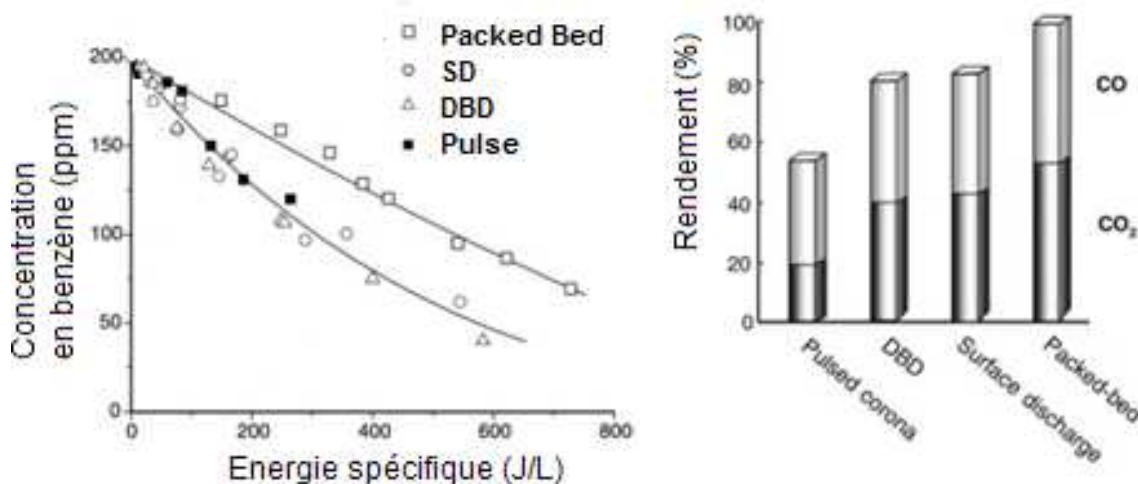


Figure 1-20 A gauche, comparaison des différents réacteurs plasma pour la décomposition de 200 ppm benzène. A droite, comparaison des sélectivités de CO et CO₂ pour différents réacteurs plasma (Kim 2004)

1.5.2 Les différents types de matériaux utilisés dans les lits fixes

Les matériaux qui ont été testés jusqu'alors dans les réacteurs à lit fixe rentrent dans l'une des trois catégories suivantes :

- les matériaux poreux sans activité chimique intrinsèque (alumine...)
- les catalyseurs ou photo-catalyseurs d'oxydation (Pt, Pd, Au, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$...)
- les matériaux à forte permittivité diélectrique (BaTiO_3 , $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$...)

Le Tableau 1-13 résume les propriétés physiques de ces matériaux.

Tableau 1-13 Propriétés physique des matériaux utilisés comme lit fixe

Matériau	Porosité	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Constante diélectrique relative
Billes de silice	0,4	faible	5
Billes de silice recouverte de dioxyde de titane	0,4	faible	-
Billes d'alumine α	0,6	0,3	13
Billes d'alumine γ	0,8	133	13
BaTiO_3	0,5	-	3000
$\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$	0,5	-	2000

1.5.2.1 Association décharge plasma et matériaux poreux : Exemple de l'alumine

Certains auteurs (Roland 2002; Roland 2005) avancent deux hypothèses pour expliquer l'effet de synergie observé en réacteur à lit fixe d'alumine :

- La première considère que les caractéristiques de la décharge et la composition des espèces de courte durée de vie (O, OH) sont fortement influencées par la porosité,

- La seconde stipule que ces espèces de courte durée de vie peuvent être présentes dans le volume interne des pores et en surface du solide.

Le Tableau 1-14 résume l'amélioration de l'efficacité de la dégradation de différents COV avec un lit fixe d'alumine γ poreuse et de grande surface spécifique par rapport à l'alumine α moins poreuse avec une faible surface spécifique. Ces études sont menées dans un plasma d'air en configuration DBD à 25 °C. La contribution de l'introduction du matériau dans la décharge à la variation de courant a été prise en compte. En effet, en fonction du lit introduit, i.e. l'alumine α ou γ , la puissance est ajustée afin qu'elle soit toujours constante.

D'autres études (Holzer 2002; Kim 2003) rapportent une amélioration de sélectivité en CO_2 avec la surface spécifique et le volume poreux. Notons que certains auteurs attribuent l'effet du lit dans la décharge à la rétention par adsorption des intermédiaires partiellement oxydés et de CO dans l'alumine (Wang 1999). Ces espèces immobilisées dans le lit pourront subir une oxydation plus avancée. Un tel mécanisme pourrait expliquer l'effet de surface spécifique observé par (Holzer 2002; Kim 2003).

Tableau 1-14 Efficacité des billes d'alumine γ poreuses par rapport à l'alumine α peu poreuse sur la conversion des hydrocarbures et sur la sélectivité en CO_2 . Réacteur DBD, plasma d'air

Composé	Catalyseur	Concentration (ppm)	Puissance ajustée (W)	Amélioration du taux de dégradation (%)	Amélioration de la sélectivité en CO_2 (%)	Référence
Polyéthylèneglycol	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Dépôt	4	10	50	(Holzer 2002)
n-éicosane	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Dépôt	4	20	40	(Holzer 2002)
p-terphényle	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Dépôt	4	10	25	(Holzer 2002)

1.5.2.2 Association décharge plasma et catalyseurs d'oxydation : Exemple du dioxyde de titane

Le processus photo-catalytique repose sur l'excitation du TiO_2 par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm (Herrmann 1999). Un électron passe alors de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h^+) et un site de réduction (un électron e^-). Les trous h^+ réagissent avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur. On aboutit à la formation de radicaux hydroxyles très oxydants à l'origine de l'activité catalytique de TiO_2 . De même les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux super-oxydes également responsable de l'activité catalytique de TiO_2 .

Certains auteurs avancent l'idée selon laquelle les électrons d'un plasma pourraient induire le même effet que les photons sur TiO_2 . Ainsi, l'impact d'un électron d'énergie de l'ordre de 3-4 eV provoquerait, d'après ces auteurs, la génération d'une paire d'électron-trou qui pourrait induire les mêmes effets catalytiques que ceux observés dans le cas de la photo-catalyse (Whitehead 2007).

1.5.2.2.1 Utilisation du dioxyde de titane déposé sur des billes de silice

Plusieurs auteurs ont étudié l'efficacité d'une association entre un plasma de décharge et le TiO_2 pour la décomposition des COV dans l'air à température ambiante en utilisant des réacteurs DBD avec un lit fixe de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (Kang 2002; Lee 2004). Ces études comparatives ont été réalisées à tension ou énergie injectées constantes. Le Tableau 1-15 montre l'amélioration de la réduction du toluène et du benzène de manière significative, i.e. 70-75 % entre un réacteur DBD avec un lit fixe de TiO_2 déposé sur les billes de silice et un réacteur sans lit fixe. Aucune mesure n'a par contre été effectuée dans ces études pour différencier l'effet du TiO_2 de l'effet SiO_2 . Pour ce faire, il aurait fallu faire une comparaison entre un lit de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ et un lit de SiO_2 .

Tableau 1-15 Efficacité du dioxyde de titane déposé sur des billes de silice sur la conversion du toluène et du benzène et sur la sélectivité en CO₂. Réacteur DBD, plasma d'air, température ambiante

Composé	Catalyseur	Concentration (ppm)	Energie spécifique injectée (J.L ⁻¹)	Tension (kV)	Amélioration du taux de dégradation (%)	Amélioration de la sélectivité en CO ₂ (%)	Référence
Toluène	TiO ₂ /SiO ₂	1000	-	13	75	0	(Kang 2002)
Benzène	TiO ₂ /SiO ₂	100	140	-	70	75	(Lee 2004)

Cette distinction entre les contributions de SiO₂ et de TiO₂ dans l'effet global d'un lit fixe de TiO₂/SiO₂ n'a été abordée que par (Chang 2005). Le Tableau 1-16 présente une comparaison des résultats obtenus, à énergie spécifique constante, sur la conversion par plasma du toluène et de l'acétone avec un lit de particules de SiO₂ et un lit de particules de silice imprégnés de dioxyde de titane. L'étude montre qu'un lit fixe TiO₂/SiO₂ n'apporte aucune amélioration par rapport à un lit de SiO₂. Cependant, on peut remarquer que dans le cas des hydrocarbures oxygénés, les sélectivités en CO₂ et CO sont plus importantes quand on utilise un réacteur à lit fixe SiO₂/TiO₂.

Tableau 1-16 Comparaison de l'efficacité du dioxyde de titane déposé sur des billes de silice et des billes de silice non-enduites sur la conversion du toluène et de l'acétone et sur la sélectivité en CO₂. Réacteur DBD, plasma d'air, température ambiante

Composé	Catalyseur	Concentration	Energie spécifique injectée	Amélioration du taux de dégradation	Amélioration de la sélectivité en CO ₂	Référence
		(ppm)	(J.L ⁻¹)	(%)	(%)	
Toluène	SiO ₂	1100	1000	130	0	(Chang 2005)
Toluène	TiO ₂ /SiO ₂	1100	1000	130	50	(Chang 2005)
Acétone	SiO ₂	1100	1000	200	15	(Chang 2005)
Acétone	TiO ₂ /SiO ₂	1100	1000	200	115	(Chang 2005)

1.5.2.2.2 Utilisation du dioxyde de titane déposé sur des billes d'alumine

Le Tableau 1-17 compare les résultats de la conversion du toluène et du benzène à température ambiante dans une DBD d'air avec un lit fixe de dioxyde de titane déposé sur l'alumine et un lit fixe de dioxyde de titane déposé sur de la silice. On obtient donc une efficacité légèrement supérieure dans le cas du toluène lorsque l'on utilise un matériau substrat poreux : la silice. Les résultats en ce qui concerne la sélectivité en CO₂ sont relativement disparates (cf. Tableau 1-17). En effet, alors que (Lee 2004) rapporte une amélioration de 60 % de ce paramètre dans le cas de l'oxydation du benzène, (Kang 2002) ne constate aucune amélioration de sélectivité lorsqu'il utilise un lit fixe de TiO₂/Al₂O₃ pour dégrader le toluène.

Tableau 1-17 Efficacité du dioxyde de titane déposé sur l'alumine par rapport au dioxyde de titane déposé sur la silice sur la conversion du toluène et sur la sélectivité en CO₂. Réacteur DBD, plasma d'air, température ambiante

Composé	Catalyseur	Concentration (ppm)	Energie spécifique injectée (J.L ⁻¹)	Tension (kV)	Amélioration du taux de dégradation (%)	Amélioration de la sélectivité en CO ₂ (%)	Référence
Toluène	TiO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	1000	-	13	15	0	(Kang 2002)
Benzène	TiO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	100	1000	-	-	60	(Lee 2004)

1.5.2.2.3 Utilisation du dioxyde de titane déposé sur les parois du réacteur

D'autres auteurs (Sano 2006) (Vorontsova 1999) ont également travaillé avec le TiO₂ mais cette fois-ci déposé sur les parois du réacteur en étudiant la décomposition photocatalytique d'un hydrocarbure par rayonnement UV du plasma. Les conversions du polluant avec le TiO₂ sont identiques à celles obtenues sans catalyseur (Tableau 1-18). Ce résultat suggère que l'intensité UV du plasma est trop faible pour décomposer les COV photo-catalytiquement dans cette configuration. On observe par contre une amélioration significative de la sélectivité en CO₂ en présence de TiO₂.

Tableau 1-18 Efficacité du dioxyde de titane déposé sur les parois du réacteur sur la conversion de l'acétaldéhyde et sur la sélectivité en CO₂. Réacteur DBD, plasma d'air

Composé	Catalyseur	Concentration (ppm)	Energie spécifique injectée (J.L ⁻¹)	Amélioration du taux de dégradation (%)	Amélioration de la sélectivité en CO ₂ (%)	Référence
Acétaldéhyde	TiO ₂ /parois réacteur	100	4800	0	70	(Sano 2006)

1.5.2.3 Association décharge plasma et de catalyseurs d'oxydation : Exemple des métaux nobles

Comme évoqué dans la partie 1.2.6.2, la faculté d'un métal noble à oxyder à haute température les COV est bien établie depuis fort longtemps. L'association de lit fixe comportant des métaux précieux avec une décharge électrique à température ambiante a également été étudiée dans le cadre de l'élimination avancée de COV. Le métal précieux peut-être supporté par un monolithe en alumine (Burgos 2002) ou bien encore des billes en alumine (Kim 2005), (Demidiouk 2003). Parmi les métaux nobles, c'est le platine qui est le plus souvent employé. On peut cependant rencontrer quelques applications où c'est plutôt le palladium (Chang 2005) ou l'argent qui sont utilisés.

Le Tableau 1-19 montre l'essentiel des résultats obtenus avec des lits fixes incorporant un métal précieux. Les études comparatives ont été réalisées avec les supports (monolithe ou alumine) imprégnés ou non en métaux. Ici, l'énergie et la tension restent constants. On constate que le système plasma-catalyse permet d'améliorer à la fois le taux de conversion et la sélectivité en CO₂.

Tableau 1-19 Efficacité du platine déposé sur de l'alumine ou sur un monolithe sur la conversion de COV et sur la sélectivité en CO₂. Réacteur DBD, plasma d'air

Composé	Catalyseur	Concentration (ppm)	Tension (kV)	Amélioration du taux de dégradation (%)	Amélioration de la sélectivité en CO ₂ (%)	Référence
2-heptanone	Pt-Monolithe	180	34	95	40	(Ayrault 2004)
Styrène	Pt-Pd/ γ -Al ₂ O ₃	408	25	35	20	(Chang 2005)

1.5.2.4 Association de décharges et de matériaux à forte permittivité diélectrique

L'influence d'un lit fixe comportant un ferroélectrique au sein d'une décharge électrique a déjà été étudiée dans le cadre de l'oxydation de COV. Le ferroélectrique le plus fréquemment rencontré dans les études plasma-catalyse est le BaTiO₃ (Lee 2001). Ces propriétés diélectriques permettent d'augmenter l'énergie spécifique à tension injectée constante.

Selon la molécule étudiée et le matériau diélectrique employé, l'utilisation d'un lit ferroélectrique peut avoir un effet plus ou moins important sur l'amélioration de la dégradation. Le Tableau 1-20 montre que l'on obtient une faible amélioration de la conversion des aromatiques, alors que le taux de conversion du MTBE augmente fortement quand on utilise un lit ferroélectrique. Notons également que l'association d'un lit ferroélectrique et un plasma améliore toujours et de manière notable la sélectivité en CO₂.

Tableau 1-20 Efficacité de matériaux ferroélectriques sur la conversion de COV et sur la sélectivité en CO₂. Réacteur DBD, plasma d'air

Composé	Catalyseur	Concentration (ppm)	Energie spécifique injectée (J.L ⁻¹)	Amélioration du taux de dégradation (%)	Amélioration de la sélectivité en CO ₂ (%)	Référence
Phénol	BaTiO ₃	185	500	10	90	(Holzer 2005)
MTBE	BaTiO ₃	200	1000	240	500	(Holzer 2005)
Toluène	PbZrO ₃ - PbTiO ₃	450	2000	50	20	(Holzer 2005)

1.5.3 Conclusions

Nous pouvons tirer quelques conclusions marquantes sur la synergie de chaque matériau avec la décharge :

- L'ajout d'un simple matériau tel que la silice sous forme de billes, n'ayant à priori aucune activité catalytique d'oxydation et pouvoir adsorbant, permet d'augmenter le taux de conversion mais n'affecte pas la sélectivité en CO₂. Ceci montre que la configuration décharge DBD en lit fixe apporte une amélioration intrinsèque indépendamment des propriétés catalytiques et du pouvoir adsorbant du matériau.
- L'imprégnation des particules du lit fixe par du TiO₂ n'améliore pas les performances en termes de taux de dégradation. Elle permet cependant d'augmenter la sélectivité en CO₂. Des résultats similaires ont été obtenus quand TiO₂ a été utilisé comme dépôt sur les parois du réacteur à plasma.
- Les expériences menées avec des lits d'alumine poreuse et non poreuse montrent que les effets de porosité et surface spécifique favorisent les réactions d'oxydation des COV et la sélectivité en CO₂,

- L'association diélectrique / plasma semble intervenir essentiellement à travers l'augmentation, pour un niveau de tension d'excitation donnée, de l'énergie spécifique dans la décharge. Nous ne pouvons pas réellement parler d'une augmentation de l'efficacité.
- L'imprégnation d'un lit poreux d'alumine ou d'un monolithe par un métal noble comme catalyseur d'oxydation, permet une amélioration substantielle des performances de la dégradation.

1.6 Présentation de l'étude à mener

Nous proposons dans ce manuscrit une étude se situant dans le cadre des travaux de recherche sur le développement de nouveaux procédés de réduction des émissions d'hydrocarbures (HC) imbrûlés, et tout particulièrement pendant les premières minutes après le démarrage. En effet, comme nous l'avons vu dans ce chapitre bibliographique, les nouvelles normes sur l'émission des HC sont tellement exigeantes que les seuils d'émission peuvent être dépassés lors des premières minutes après le démarrage du moteur, avant que les catalyseurs actuellement utilisés pour traiter les gaz d'échappement atteignent leur température d'activation.

Il est donc fondamental de développer des techniques de post-traitement d'hydrocarbures, telles que les décharges plasma, qui soient efficaces immédiatement après le démarrage du véhicule. Cette étude bibliographique a montré que les décharges réalisées dans des effluents gazeux similaires à ceux rencontrés dans les gaz d'échappement d'automobiles conduisent à des plasmas contenant des radicaux libres et molécules très réactifs avec un pouvoir oxydant important (O, OH et O₃). Ces espèces sont en outre générées de manière quasi-instantanée, ce qui permet, comme nous l'avons vu dans ce chapitre d'envisager une action de post-traitement efficace par oxydation des HC immédiatement après le démarrage.

Partant d'une étude préliminaire effectuée dans le cadre de la thèse de Najia Aggadi (Aggadi 2006) sur un dispositif multi-pointes plan adapté à la dégradation de particules

de suies, nous proposons le développement de plusieurs systèmes de décharges couronnes plus adaptées à la dégradation d'espèces en phase gazeuse.

La première partie du travail sera dédiée à l'étude de la dégradation de l'acétylène, du toluène et du naphthalène sous décharge couronne pulsée et sans adjonction de lit fixe. Les configurations retenues sont les réacteurs multi-pointes-plan et fil-cylindre. La conversion des molécules sera étudiée en fonction de la composition du gaz de charge, de l'énergie injectée dans la décharge, de la température et de la concentration de l'espèce à dégrader. Cette conversion sera analysée en termes de taux d'oxydation en CO_2 et CO , de formation d'espèces hydrocarbonées secondaires et éventuellement de dépôts de solides.

Nous proposons une démarche en trois étapes permettant de corréler le dépôt de puissance électrique dans la décharge, la composition des plasmas en résultant et l'efficacité de dégradation de ces HC.

La caractérisation de dépôt de puissance dans les décharges électriques étudiées sera effectuée par des mesures des caractéristiques de tension et de courant au bord de la décharge. On essaiera également de caractériser ces décharges du point de vue optique pour remonter à la structuration spatiale des filaments qui les constituent.

La composition des écoulements réactifs résultant de ces décharges électriques et la dégradation des HC seront déterminées par analyse chimique des effluents en sortie de cellules de traitement. Cette analyse chimique s'appuiera sur différents types d'outils comme par exemple la chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID), la GC couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse électrochimique, etc.

Des modèles de cinétique chimique et de transport sur une molécule simple à étudier, i.e. l'acétylène, seront mis en œuvre pour compléter la caractérisation des plasmas générés et interpréter les résultats expérimentaux obtenus sur la dégradation sous décharge électrique des HC étudiés.

Nous tenterons, en nous appuyant sur la littérature et sur les résultats expérimentaux d'analyse chimique, de proposer des mécanismes réactionnels pouvant décrire l'oxydation du toluène et du naphthalène.

La seconde partie de l'étude concerne l'association, de plasmas et de matériaux, catalytiques ou poreux, en lit fixe. Les procédés de dégradation s'appuyant sur cette association seront également évalués. D'un point de vue fondamental l'objectif de l'étude sera de comprendre les modes d'action de la décharge et du matériau et les éventuels effets de couplage, voire de synergie, existant entre les deux systèmes. Les expériences qui seront menées dans cette partie seront similaires à celles que nous avons décrites dans le paragraphe précédent.

Des comparaisons systématiques entre des expériences de dégradation en termes de coût énergétique d'élimination et de sélectivité en CO_2 seront menées afin d'appréhender les conséquences de l'association des deux systèmes dans les configurations suivantes :

- en présence du lit fixe de matériau seul,
- en présence du plasma seul, et
- en présences du lit fixe de matériau et du plasma

Chapitre 2 - Matériels et méthodes

2.1 Introduction

Dans ce second chapitre, nous présentons une description détaillée de la cellule mise au point pour générer une décharge couronne pulsée à pression atmosphérique et étudier la réactivité des hydrocarbures.

Nous présenterons également les différents moyens dont nous disposons pour caractériser la décharge et étudier les effluents gazeux et les dépôts solides qu'elle génère. Nous avons effectué une caractérisation chimique nécessitant la mise en œuvre de plusieurs techniques d'analyse: la chromatographie en phase gazeuse classique avec un détecteur FID, la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ainsi que la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Cette dernière technique a été utilisée en collaboration avec l'équipe de S. Pasquiers du Laboratoire de Physique des Gaz et Plasmas LPGP.

2.2 Montage expérimental et description des différents types de réacteur

La première partie de l'étude a consisté à mettre au point et valider un réacteur de traitement de gaz par décharges électriques. Le principe de ce réacteur est schématisé sur la Figure 2-1 et la Figure 2-2. Il comprend :

- un réacteur de type couronne couplé à une alimentation par générateur de Marx générant des impulsions de tension ayant une amplitude de 20 kV, un temps de montée de 10-20 ns, une durée de 200 ns et à une fréquence pouvant atteindre les 100 Hz

- un système d'injection de gaz, et de vapeurs de naphtalène et d'eau,
- un ensemble de moyens de caractérisation en ligne

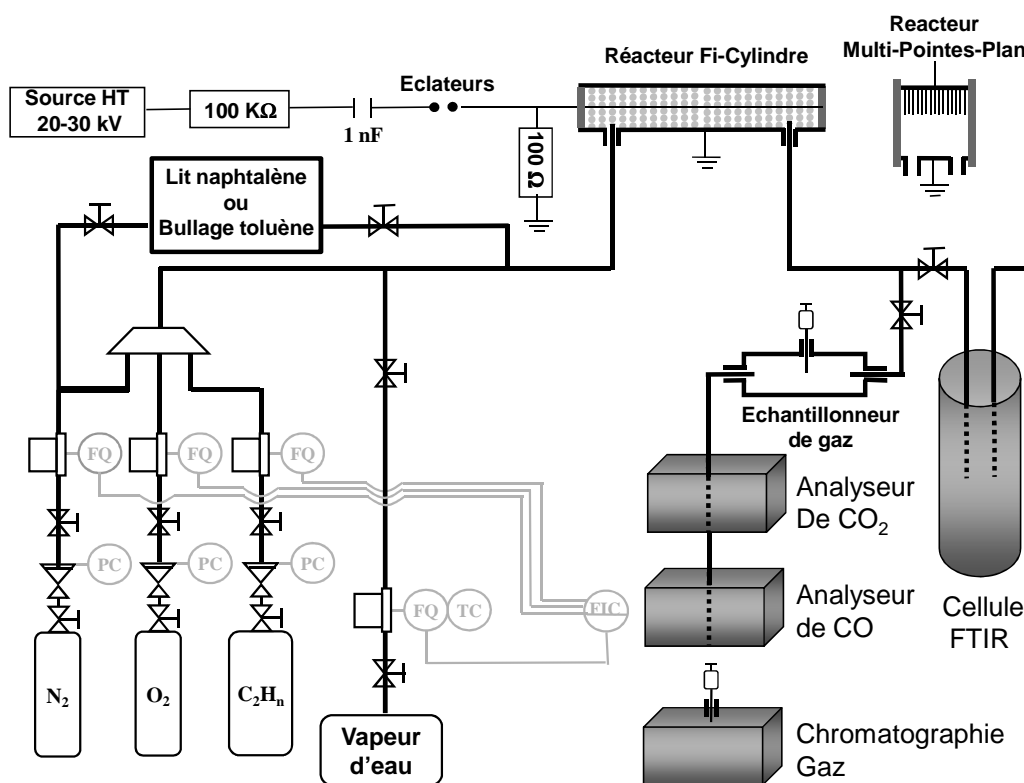


Figure 2-1 Schéma général du dispositif expérimental

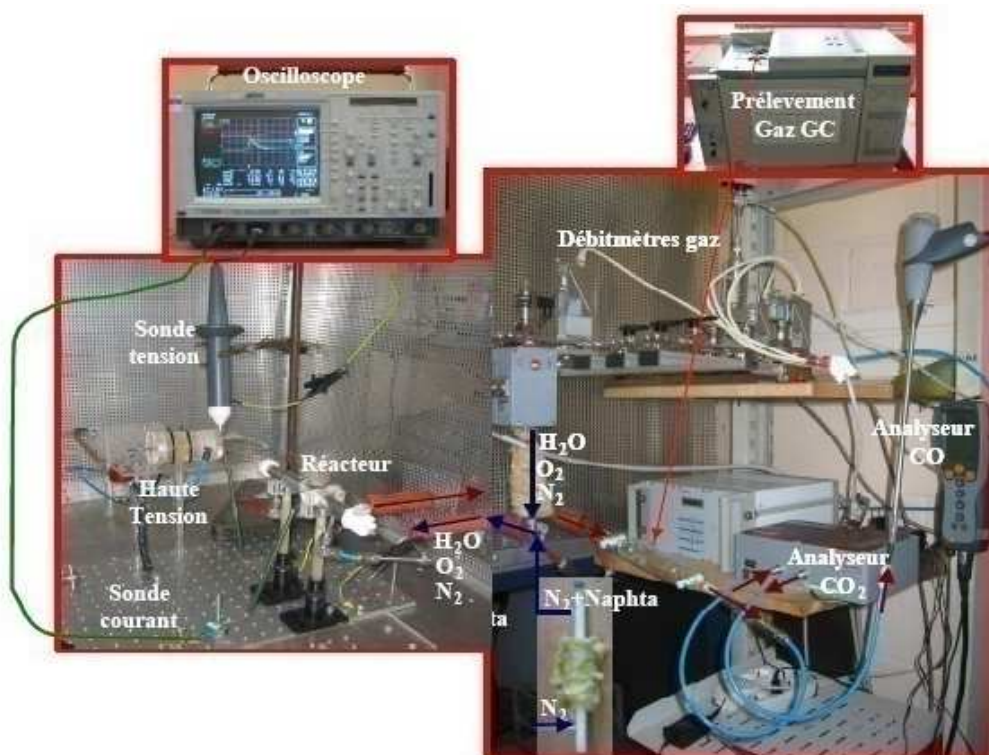


Figure 2-2 Photo de la vue d'ensemble du dispositif expérimental

2.2.1 Alimentation impulsionnelle

Nous avons opté pour un dispositif de décharge couronne impulsionnelle qui présente deux intérêts majeurs :

- De par ses temps courts (200 ns), elle permet d'éviter le passage à l'arc comme nous l'avons développé dans la section 1.3.4.3,
- Les chocs de tension transitoires de forte intensité avec des temps de montée suffisamment courts permettent de générer des champs réduits (E/N) élevés et de déposer l'énergie sur des durées inférieures à celles nécessaires à l'obtention d'une ionisation conséquente. La puissance déposée se retrouve alors partagée entre un nombre d'électrons réduits qui présentent de fait une énergie moyenne importante. Ceci permet de favoriser les collisions réactives avec des seuils d'énergie élevés.

Nous avons retenu une solution s'appuyant sur le principe du générateur de Marx qui génère des chocs de tension avec des temps de montée de quelques nanosecondes.

Le dispositif représenté sur la Figure 2-3 permet d'obtenir une alimentation impulsionnelle à partir d'une alimentation continue. Cela se fait en chargeant un condensateur à l'aide d'une source haute tension, puis à le décharger à travers un système d'éclateurs.

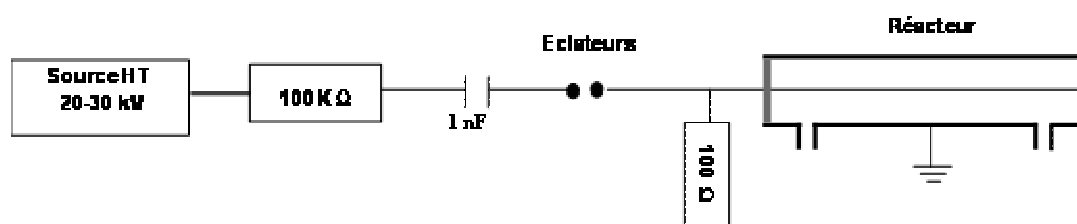


Figure 2-3 Alimentation impulsionnelle connectée à la cellule de décharge

Le montage mis au point est le suivant :

- un générateur TECHNIX modèle CCR-70-N-450 de polarité positive délivrant une tension réglable de 0 à 70 kilovolts et un courant compris entre 0 et 8,8 mA,
- une résistance de charge d'une valeur de 100 kΩ,
- une capacité de 1 nF,
- une résistance de 100 Ω en parallèle à la décharge,
- un jeu d'éclateurs sphériques de 2 mm de diamètre,
- une résistance série d'une valeur de 100 Ω

2.2.2 Réacteurs Multi-Pointes-Plan, Fil-Cylindre et Fil-Cylindre Packed Bed

Nous avons utilisé plusieurs types de réacteurs (Figure 2-4, Tableau 2-1) :

- le premier est le réacteur Multi-Pointes-Plan (MPP) qui se compose d'une anode de 300 pointes de 30 μm de rayon de courbure et une électrode plane (cathode) placée dans une cellule cylindrique en Pyrex de 56 mm de diamètre. L'avantage du réacteur réside dans la possibilité de varier le gap (5-10 mm) entre l'anode et l'électrode plane. L'inconvénient principal est que les streamers étant générés au sur les têtes des pointes, les micro-décharges se forment toujours dans des volumes relativement réduits en prolongement de ses pointes. Il en résulte que la zone de décharge ne visite qu'une faible fraction du volume du réacteur.
- le deuxième réacteur met en jeu une configuration d'électrode en Fil-Cylindre (FC). L'électrode externe est un tube d'acier inoxydable de diamètre de 20 mm, et l'électrode interne est un fil de tungstène de 100 μm de diamètre. Le gap de décharge est en revanche fixé dans cette configuration à 10 mm. La longueur de la cellule est de 200 mm. Dans cette configuration, les streamers peuvent être initiés en n'importe quel point le long du fil de faible rayon de courbure. Il en résulte que les micro-décharges visitent l'ensemble du volume du réacteur. Il n'y a donc pas de volume mort dans cette configuration.
- Enfin, le dernier réacteur a été obtenu en insérant un lit fixe de particules à l'intérieur du réacteur en configuration fil- cylindre (FCPB). Ce système permet d'étudier l'influence du couplage plasma/catalyse sur l'efficacité de conversion d'une molécule.

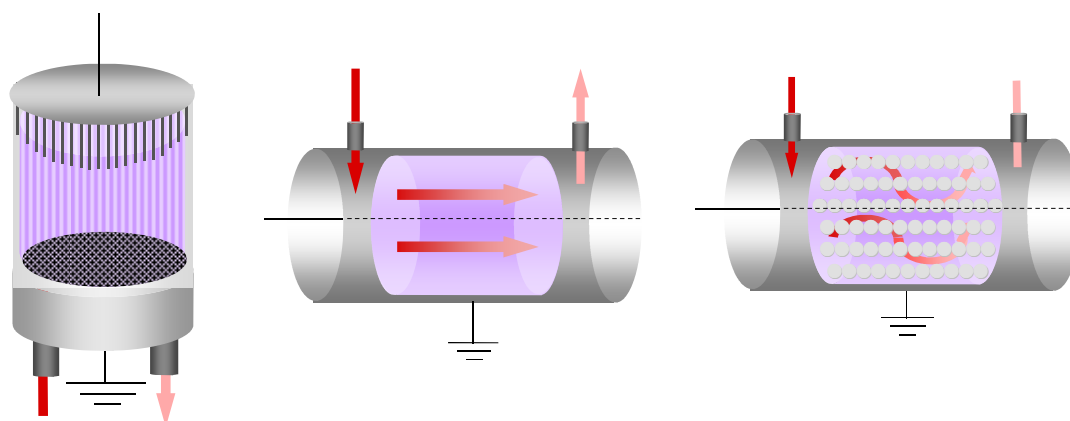


Figure 2-4 A gauche, le réacteur Multi-Pointes-Plan (MPP). Au milieu, le réacteur Fil-Cylindre (FC). A droite, le réacteur Fil-Cylindre Packed Bed (FCPB). En violet, le plasma, en rouge, les gaz d'alimentation, en rose, le gaz traité par la décharge et en gris le lit de billes.

Tableau 2-1 Différentes caractéristiques des réacteurs utilisés

	MPP	FC	FCPB
Nature du cylindre	Inox 316L	Inox 316L	Inox 316L
Diamètre de la décharge	60 mm	20 mm	20 mm
Hauteur ou longueur de la décharge	10 mm	200 mm	200 mm
Volume de décharge	27 cm ³	64 cm ³	32 cm ³
Temps de séjour pour un débit de gaz de 100 sccm	17 s	38 s	19 s
Nature des pointes ou du fil	Inox 316L	Tungstène	Tungstène
Diamètre des pointes ou du fil	100 µm	100 µm	100 µm

Tous ces réacteurs peuvent être chauffés jusqu'à 300 °C. Les trois matériaux employés dans la configuration Fil-Cylindre à lit fixe sont :

- des billes sphériques poreuses de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à différentes porosités de 2 mm de diamètre,
- des billes sphériques de silice de 2 mm de diamètre, et

- ces mêmes particules de silice imprégnées de TiO_2

Les caractéristiques physiques de ces matériaux sont récapitulées dans la section 2.4.7

Les particules imprégnées de TiO_2 ont été obtenues en traitant les billes de silice dans une suspension aqueuse de nanoparticules de TiO_2 (Degussa P25) de type Anatase. Le procédé d'imprégnation suit la procédure suivante (Herrmann 1995) : les particules de silice sont traitées par une solution de 10 % vol de $\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ (1:1 mol). Ce traitement acide permet d'augmenter le nombre de liens pendants et d'augmenter la rugosité externe des billes de silice. Une petite quantité, 300 g de TiO_2 Degussa P25 est dispersée dans 300 ml d'eau distillée (1 g catalyseur/ml d'eau) pour obtenir une suspension homogène. Puis, les particules de silice sont introduites dans la solution et le mélange est agité durant 1 minute, permettant aux nanoparticules de TiO_2 de se déposer sur la silice. L'excès de suspension est alors séparé, et les particules humides sont séchées à 50°C pendant 24 h afin d'évaporer l'eau. On obtient ainsi un lit composé de billes de silice imprégnées de TiO_2 P25.

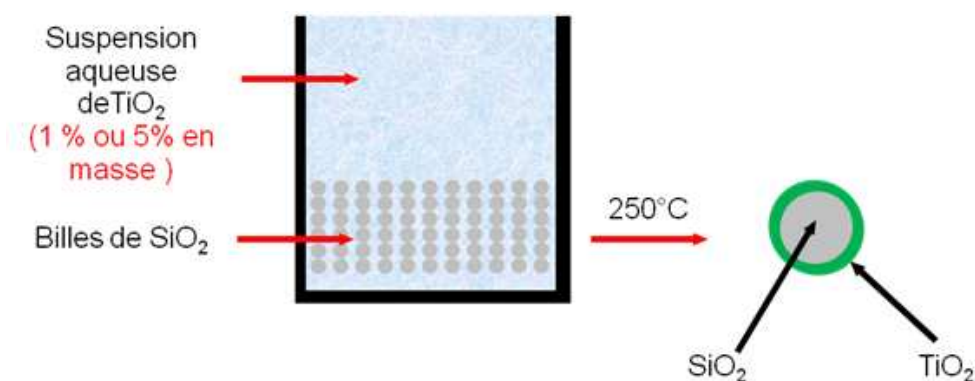


Figure 2-5 Principe de l'imprégnation du dioxyde de titane sur la silice

2.2.3 Injection de gaz et polluant

Le système d'injection des composés gazeux (N_2 , O_2 , C_xH_y gazeux, ...) est constitué d'un ensemble de trois débitmètres massiques Bronkhorst F- 201CRAA-11-V, F-201C-RAA-11-V et F-200CV-RAA-11-K en Inox 316L. Ces débitmètres fonctionnent sur des

plages de 4 à 200 sccm pour l'introduction de l'azote, 2 à 100 sccm pour l'introduction de l'oxygène et 0,1 à 5 sccm pour l'introduction des polluants gazeux (acétylène, éthylène et éthane) avec des précisions à pleine échelle respectives de $\pm 0,1\%$, $\pm 1\%$ et $\pm 2\%$ pour le dernier. Le premier et le troisième débitmètre sont calibrés pour l'azote, alors que le second est calibré pour l'oxygène. Au cours de ces études, les débits typiques étudiés sont de l'ordre de la centaine de sccm, les volumes des réacteurs utilisés de l'ordre de 20 cm^3 , et les temps de séjour du gaz dans la décharge est de l'ordre de la dizaine de secondes.

Les décharges sont réalisées dans des mélanges $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{HC}$ où HC représente l'hydrocarbure dont on étudie la dégradation.

Le débit d'eau est contrôlé par un quatrième débitmètre liquide modèle L01-RAA-11-0 en inox 316 L ayant une étendue de mesure allant de $0,025$ à $0,5 \text{ g.h}^{-1}$ avec une précision de $\pm 2\%$ de la pleine échelle. Les débits gazeux et l'eau sont introduits et mélangés dans un échangeur de chaleur modèle W-101-111-K régulé en température permettant ainsi la génération de vapeur d'eau.

Les lignes de gaz sont chauffées au dessus de la température de rosée afin d'éviter les phénomènes de condensation. Un système de régulation permet de maintenir une surpression de 40 mbar au dessus de la pression atmosphérique afin d'éviter la pénétration de l'air extérieur dans la cellule de décharge.

L'introduction du naphthalène et du toluène (respectivement présents sous forme solide et liquide à température ambiante) est réalisée en passant un flux d'azote sur un lit de naphthalène ou par bullage dans du toluène. Les vapeurs ainsi produites sont donc entraînées par le gaz de charge (Figure 2-6). Les enceintes renfermant le naphthalène et le toluène représentées sur la figure sont calorifugées avec de la laine de verre pour éviter des variations de plusieurs dixièmes de degrés sur des temps courts, i.e. quelques minutes.

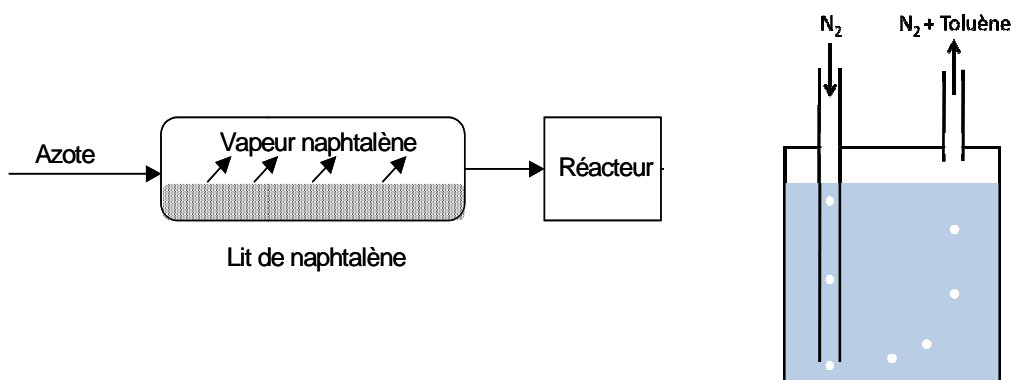


Figure 2-6 Principe de l'introduction de vapeur saturante de naphthalène, à gauche et du toluène, à droite

La Figure 2-7 montre la variation de concentration de vapeur saturante du naphthalène en fonction de la température ambiante de la salle. On constate que d'éventuelles fluctuations de température peuvent conduire à de fortes variations de la concentration du polluant dans le gaz de charge. Nous avons donc été amenés à ajuster la concentration du polluant en jouant sur la dilution en azote. D'un point de vue pratique, la température ambiante est donc relevée à chaque mesure et le débit d'azote est ajusté en fonction de la valeur de la température de manière à maintenir la concentration en polluant constante au cours de toute l'expérience. La concentration de polluant effectivement injectée dans le réacteur peut être faussée par les phénomènes de condensation dans les lignes d'introduction de gaz, dans le réacteur, et dans les lignes de sortie de gaz. Ainsi, des rubans chauffants ont été placés sur les conduits de gaz et autour du réacteur pour assurer une pression de vapeur saturante correspondant à une concentration supérieure à celle introduite dans le réacteur.

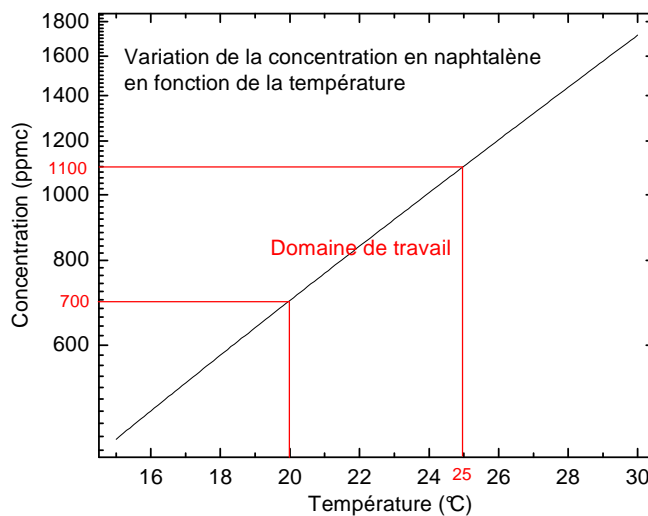


Figure 2-7 Courbe de calibration permettant de relier la concentration (pression de vapeur) en polluant en fonction de la température ambiante

Tableau 2-2 Conditions expérimentales du réacteur et composition des gaz d'alimentation

Paramètres	Valeurs
Pression	1 atm
Température	20-100 °C
Débit total	50-200 sccm
HC	0-1000 ppmc
O ₂	0-20%
H ₂ O	0-5%
N ₂	Reste

2.3 Outils de caractérisation électrique de la décharge étudiée

La compréhension du fonctionnement des décharges impulsionnelles ainsi obtenues nécessite des mesures fiables de l'énergie injectée dans la décharge. Ceci nécessite des mesures précises de la tension et du courant de décharge.

L'un des problèmes les plus délicats qui se pose lorsque l'on veut effectuer des mesures de tension-courant sur les systèmes étudiés concerne sans aucun doute le fort niveau de bruit électromagnétique. Celui-ci introduit des courants parasites à haute fréquence qui interfèrent avec les signaux générés par les phénomènes rapides que l'on souhaite diagnostiquer.

Le signal de la tension appliquée à la pointe est mesuré à l'aide d'une sonde haute tension Lecroy P6015, d'impédance interne $R_e = 10^8 \Omega (\pm 3\%)$, de capacité interne $C_e = 3,0 \cdot 10^{-12} \text{ F}$ et de Bande passante = 100MHz. Cette sonde est en fait un pont diviseur résistif de rapport $R=1/1000$. Elle permet de mesurer des pics de tension de 40 kV et des tensions continues de 20 kV. Ces mesures fournies par cette sonde ont été validées avec celles mesures fournies par d'autres sondes de même type fonctionnant à plus basse tension (6 kV).

Le courant est mesuré à l'aide d'une sonde Pearson Modèle 2877 dont le temps de réponse est de 2 ns. Le principe de la mesure utilise la forme électromotrice générée par le champ magnétique induit dans une ferrite torique traversée par un conducteur placé entre l'électrode à la masse et la terre. Le signal de sortie est une tension calibrée à 1V/A. Cette sonde de courant a été calibrée par comparaison entre l'intensité mesurée par la sonde et la tension relevée sur une résistance calibrée traversée par le même courant que la sonde. La précision relative mesurée est de l'ordre de 10 %.

Un oscilloscope numérique permet de visualiser les signaux de tension et de courant et de déterminer les caractéristiques impulsionnelles de la décharge comme par exemple: la fréquence, le temps de montée en tension et courant, la durée du pulse, la quantité de charges et l'énergie injectée par impulsion. Cet oscilloscope Lecroy est un modèle LC584AM de bande passante et de taux d'échantillonnage respectivement de 1 GHz et 8 GS.s⁻¹.

Un signal courant-tension typique obtenu dans ce système est présenté sur la Figure 2-8.

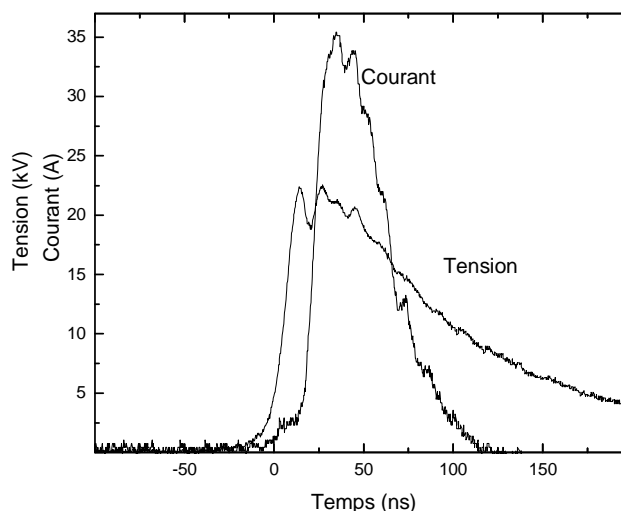


Figure 2-8 **Caractéristiques électriques de la décharge discontinue dans les configurations MPP et FC : tension, courant délivrés dans un pulse**

La tension atteint une valeur maximale jusqu'à 22 kV en 20 ns environ, puis chute de 90 % en 200 ns. Le courant atteint une intensité de 35 A en 20 ns également et devient nulle au bout de 150 ns.

Le décalage en temps des fronts de montée en tension et en courant correspond au temps nécessaire à la génération des streamers et à leur propagation de l'anode à la cathode. On constate également qu'il reste une tension, et donc une charge, résiduelle de l'ordre de 10 kV lorsque le courant de décharge devient nul. Cette tension décroît régulièrement lors de cette phase de post-décharge où la tension est trop faible pour maintenir la décharge et les charges sont évacuées par la résistance parallèle à la décharge.

L'alimentation impulsionnelle utilisée pendant l'étude permet d'injecter dans la décharge une énergie de l'ordre de 30 mJ pendant chaque impulsion, à des fréquences de répétition variant de 1 Hz à 50 Hz. Les caractéristiques sont reportées dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3 Conditions expérimentales du réacteur et composition du gaz d'alimentation

Paramètres	Valeurs
Tension	15-30 kV
Courant	20-100 A
Énergie par pulse	15-60 mJ
Temps de montée	20 ns
Durée du pulse	150 ns

2.4 Outils de caractérisation physico-chimiques

Différentes techniques ont été utilisées pour caractériser chimiquement les effluents gazeux en sortie de décharge, ainsi que les dépôts qui peuvent apparaître dans les lignes de gaz ou le réacteur. Certaines techniques ont été utilisées au sein du LIMHP, alors que d'autres (comme la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), ont été utilisées en collaboration, notamment, avec le LPGP).

Les effluents gazeux sont analysés en ligne par absorption infrarouge intégrée pour déterminer la concentration de CO₂, alors que la concentration de CO a été mesurée par méthode électrochimique.

Un chromatographe a été utilisé afin d'accéder aux concentrations du polluant et des espèces intermédiaires en sortie de réacteur.

La technique GC-MS, disponible au LPGP, a été utilisée pour analyser et identifier les produits solides issus lors de la dégradation du naphtalène et du toluène présents sur les parois du réacteur. Les solides ont été récupérés par lavage de la cellule et des conduits métalliques de gaz avec du méthanol. La solution obtenue a été concentrée par simple évaporation du méthanol.

Le Tableau 2-4 donne quelques valeurs d'incertitudes des mesures effectuées avec les différentes techniques l'analyse.

Tableau 2-4 Valeurs des incertitudes (de type A) de mesures du GC-FID, des analyseurs de CO₂ et CO et des débitmètres

Mesures	Incertitudes relatives
GC-FID	10%
Analyseur CO ₂	4%
Analyseur CO	12%

2.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra-Red spectroscopy) s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, l'identification des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Pour qu'une molécule soit active de manière significative en infrarouge, elle doit présenter un moment dipolaire permanent non nul. L'absorption d'un photon IR est alors associée à la variation du moment dipolaire de la molécule. Cette variation peut être interprétée en termes de changement d'énergie vibrationnelle sur un mode donné. Il en résulte que seuls les modes de vibration impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule sont observés en infrarouge.

Comme dans tout phénomène d'absorption, les longueurs d'onde IR pouvant être absorbées correspondent aux énergies de vibration du mode de la molécule absorbantes.

L'absorption du rayonnement IR se traduit par une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Le spectromètre utilisé dans le laboratoire est un interféromètre de marque BOMEM (Hartmann & Braun) type MB-155, permettant de travailler, d'une part, dans l'infrarouge moyen grâce à une source Globar (carbure de silicium SiC, chauffé vers

1300 °C) et un détecteur de type DTGS, et d'autre part, dans l'infrarouge proche, grâce à une source quartz iode halogène et un détecteur InAs. La résolution de l'appareil est de 8 cm^{-1} .

La technique FTIR peut être utilisée avec une grande diversité de montages expérimentaux permettant la caractérisation de presque tous les types d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface.

Nous avons utilisé la FTIR pour analyser les effluents gazeux en sortie de la cellule de décharge. Nous avons pour cela utilisé une cuve à gaz série Tornado T20 (société Eurolabo) d'un volume de 3,4 L. Le trajet optique dans la cellule est fixe et vaut 20 mètres. Les miroirs sont en verre recouvert d'or et les fenêtres en KBr. Pour minimiser le temps d'analyse, la pression dans la cellule de mesure est maintenue à 100 mbar à l'aide de vannes de régulation en amont et en aval de celle ci et d'une pompe à membrane. Avant chaque mesure, on réalise un spectre de référence du gaz sans décharge en sortie de cellule de décharge. Un spectre du gaz traité par la décharge est ensuite réalisé.

Dans le cas des solides, nous avons utilisé des pastilles à base de KBr. Le mélange (1 mg de solide dans 400 mg de KBr) est broyé dans un mortier de manière homogène et ensuite pressé à environ 5 Tonnes dans un moule. La Figure 2-9 présente un spectre FTIR de quelques COV étalons.

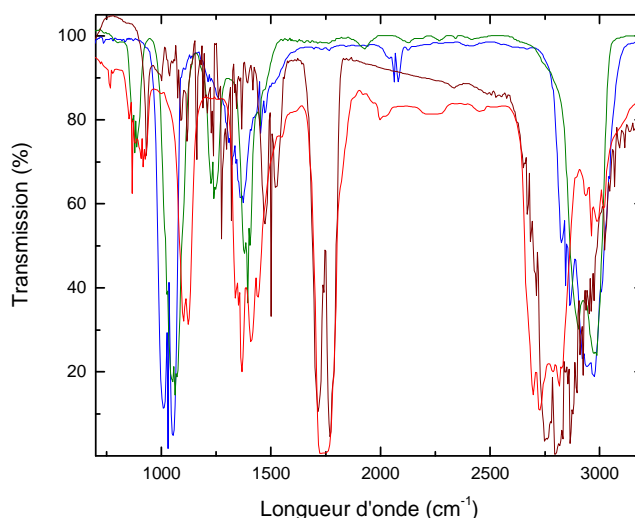


Figure 2-9 Spectre FTIR de produits de références. En bleu : méthanol de référence, en vert : éthanol de référence, en pourpre : formaldéhyde de référence et en rouge : acétaldéhyde de référence.

2.4.2 Spectroscopie d'absorption UV

La spectroscopie d'absorption UV résolue dans la décharge a été utilisée dans ce travail pour mesurer la concentration d'O₃ produit dans la décharge. Cette mesure s'appuie sur la mesure de la décroissance de l'intensité I_0 issue d'une lampe UV de Deutérium ($\lambda=260$ nm) à travers une cellule calibrée placée en aval de la cellule de décharge. Les intensités incidente et transmise et la concentration de l'absorbant sont liées par la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon LC}$$

Équation 2-1

où ε est le coefficient d'absorption défini expérimentalement à 260 nm (Bande de Hartley) comme égal à $1,16 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ à $T = 300 \text{ K}$, L est la longueur du trajet optique (cm), C est la concentration en ozone (cm^{-3}), I est l'intensité de la radiation UV mesurée avec l'échantillon prélevé contenant l'ozone, I_0 est l'intensité de la radiation UV mesurée en absence d'ozone.

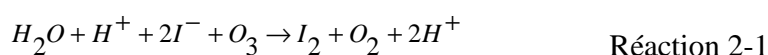
La concentration de l'ozone peut être ainsi calculée :

$$[O_3] = -\frac{1}{\varepsilon L} \lg \frac{I}{I_0} \quad \text{Équation 2-2}$$

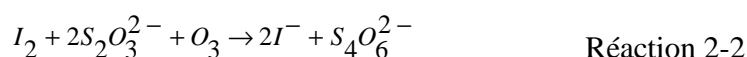
L'utilisation de l'absorption UV dans le cas de l'ozone se heurte à la précision sur les données des coefficients d'absorption. Il est souvent préférable de calibrer la méthode pour minimiser les causes d'incertitudes. La méthode de calibration que nous avons adoptée s'appuie sur un dosage iodométrique de l'ozone (Gordon 2000).

Le principe de cette méthode est le suivant :

- On dose l'ozone par des ions iodures en milieu acide. L'ozone est réduit en oxygène et les iodures s'oxydent en iode. On obtient la réaction d'oxydoréduction suivante :



- l'iode formé est ensuite également dosé par une réaction d'oxydoréduction avec le thiosulfate :



La concentration d'ozone est ensuite calculée en utilisant la formule suivante :

$$[O_3] = \frac{4.10^4 V_{S_2O_3^{2-}} [S_2O_3^{2-}] T}{V_{gaz} P} \quad \text{Équation 2-3}$$

$[O_3]$ en ppmv, $[S_2O_3^{2-}]$ en mol.L⁻¹, $V_{S_2O_3^{2-}}$ en mL, V_{gaz} en mL, T en K, P en atm.

La Figure 2-10 schématise l'expérience mise en place pour effectuer le dosage de l'ozone par les ions iodures. D'un point de vue pratique, le gaz à analyser contenant l'ozone est introduit par bullage dans un flacon contenant une solution d'iodure de

potassium (KI). La taille et la forme du flacon doivent être choisies de telle sorte à réduire au minimum la perte d'ozone par diffusion.

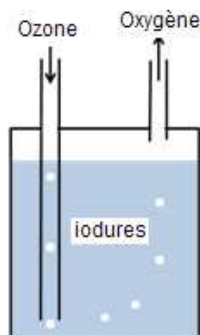


Figure 2-10 Principe de la réduction de l'ozone par les ions iodures

Notons que si le transfert de matière entre la phase gazeuse et liquide est lent, la quantité d'ozone mesurée en phase liquide peut fortement différer de la concentration en phase gazeuse. Nous avons vérifié dans le cadre de ce travail que les conditions de contact gaz-liquide (géométrie du tube, vitesse de bullage, etc.) permettaient d'avoir un bon transfert. En effet, les valeurs de coefficients d'absorption déduites des mesures calibrées sont en bon accord avec celles publiées dans la littérature.

2.4.3 Chromatographie en phase gazeuse (GC)

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est une méthode physico-chimique de séparation des molécules gazeuses ou vaporisables et non thermolabiles. Dans la configuration la plus classique, le chromatographe est équipé d'un injecteur diviseur, d'une colonne capillaire ou remplie et d'un détecteur de type catharomètre (TCD) ou à ionisation de flamme (FID).

Le produit gazeux ou en solution à analyser est introduit à l'aide d'une seringue ou d'une boucle automatique arrivant dans l'injecteur. La séparation des différents composés, introduits en tête de colonne via l'injecteur, est fondée sur le partage des solutés entre la phase stationnaire de la colonne et la phase mobile (gaz vecteur constitué généralement d'azote, d'hélium ou d'hydrogène). Les composés sont élués à des vitesses différentes. Ils arrivent au détecteur (TCD ou FID) et sont détectés successivement au

moment où ils sortent de la colonne. Chaque composé du mélange analysé est caractérisé par son temps de rétention et la surface du pic de courant, généralement dans la gamme du pA au μA , qu'il génère à son passage dans le détecteur. Afin de déterminer la concentration en polluant à partir de l'intensité détectée par le chromatogramme, on trace une courbe de calibration sur une gamme de concentration comprise entre 1 et 1000 ppmc (Figure 2-11).

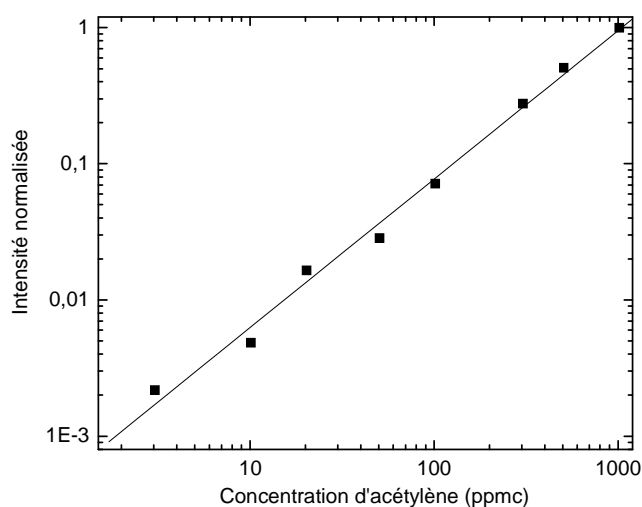


Figure 2-11 Exemple de courbe de calibration permettant de relier l'intensité détectée par le chromatogramme à la concentration en acétylène

Les produits issus de la décomposition sont qualifiés à l'aide de produits étalons injectés dans la colonne. Connaissant les temps de rétention de chaque étalon dans des conditions opératoires bien déterminées, il est possible de les comparer aux produits présents en gaz de sortie de cellule de décharge. Pour cela, l'injection du gaz pollué dans la colonne doit s'effectuer dans les mêmes conditions opératoires utilisées pour les étalons. Un exemple de spectres de produits étalons est présenté sur la Figure 2-12.

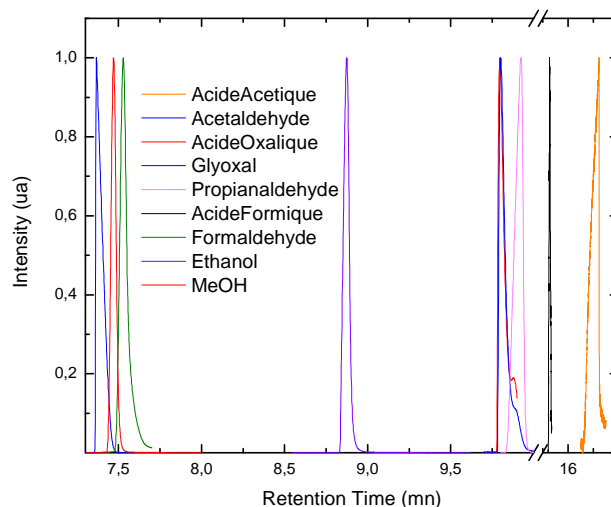


Figure 2-12 Exemple de Spectre GC de produits de référence

Le chromatographe dont nous disposons au laboratoire est un GC 6890 de la société HP. Il est équipé d'un injecteur diviseur split/splitless, d'un détecteur catharomètre et d'un détecteur FID. Lorsque l'on travaille en mode de partage (split), seule une partie de l'échantillon est introduite dans la colonne, le reste est évacué vers l'extérieur, le rapport entre le débit de fuite et le débit de colonne détermine la quantité d'échantillon introduite dans la colonne. Nous avons essentiellement utilisé une colonne capillaire spécifique pour la séparation des HAP (CP-Sil PAH-CB) que nous avons monté sur le détecteur FID. Les conditions d'analyse des effluents et les caractéristiques des colonnes utilisées sont répertoriées dans le Tableau 2-5.

Tableau 2-5 Conditions expérimentales de réalisation des chromatogrammes et caractéristiques des colonnes utilisées

	Colonne Capillaire Hydrocarbures C5C12 (Varian # 7531)	Colonne Capillaire HAP (Varian # 7440)
Echantillon	5 mL	1 µL (dans méthanol)
Gaz porteur	N ₂ 1 bar	N ₂ 1 bar
Rampe de température du four	30 °C	35 °C-300 °C, 3 °C.mn ⁻¹
Injecteur	200 °C	350 °C
FID	250 °C	325 °C

Cependant le GC se limite une simple comparaison entre un spectre obtenu lors d'une analyse de gaz post-décharge et un spectre de référence, i.e. l'étalon. Lorsqu'un spectre GC ne coïncide pas avec une liste d'étalons, la qualification d'un composé dans le gaz en post-décharge s'avère difficile et nécessite l'utilisation d'un matériel plus performant permettant d'identifier directement la nature du composé. C'est pourquoi le GC peut être couplé à la spectroscopie de masse (MS).

2.4.4 Analyse par spectroscopie de masse (GC-MS)

Nous avons utilisé cette technique dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (S. Pasquiers, N. Simiand, F. Jorand) qui dispose d'un appareil GC-MS de marque Saturne 2000 commercialisé par Varian.

La spectrométrie de masse est une technique de détection extrêmement sensible qui permet de déterminer des structures moléculaires dans des mélanges complexes à l'état de traces (quelques picogrammes de mélange).

Le principe de la spectrométrie de masse est le suivant : un composé organique introduit dans le spectromètre de masse est ionisé par bombardement électronique à une énergie

donnée. Plusieurs processus d'ionisation peuvent avoir lieu et mener à la formation d'ions fragments caractéristiques de la molécule mère.

Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur de courant.

Les pics de courant associés aux ions fragments constituent le spectre de masse dont la lecture permet l'identification de la structure moléculaire de départ.

Un spectromètre de masse est donc composé :

- d'un système d'introduction de la substance à analyser ;
- d'une source ionisante ;
- d'un analyseur qui sépare les ions selon m/z ;
- d'un détecteur qui donne l'intensité du faisceau ionique correspondant à chaque espèce.

Le couplage de ce système à un chromatographe est une association extrêmement efficace puisqu'elle allie les propriétés séparatives de la chromatographie gazeuse et la sensibilité de la spectroscopie de masse. Cette technique est généralement utilisée pour des composés de masse moyenne inférieure à 400 uma (unité masse atomique) à cause du seuil de volatilité des composés lors de leur injection dans le GC.

Il existe deux types d'analyseurs pour les spectromètres de masse : les quadripôles et les trappes ioniques également appelés pièges à ions. L'excellente sensibilité de ce dernier type d'analyseurs qui équipe le GC - MS du laboratoire LPGP en fait un outil de choix pour la détection et la quantification de traces.

Une trappe est constituée de trois électrodes métalliques : une électrode annulaire et deux électrodes percées en leur centre pour permettre l'introduction des ions ou des électrons. Ces électrodes sont isolées les unes des autres par des spacers. Un filament

chauffé émet des électrons qui vont ioniser les molécules provenant de la colonne du GC directement entre les deux électrodes. Ces ions vont ensuite être récoltés séparément au niveau du détecteur en fonction de leur rapport m/z .

En fonctionnement GC-MS, l'échantillon à analyser est injecté à 325 °C. Les produits séparés par GC entrent dans le spectromètre à $1,33 \cdot 10^{-5}$ bar par la ligne de transfert chauffée à 150 °C.

Sur des composés peu stables, l'ionisation électronique (IE) peut donner des spectres difficiles à interpréter car l'ion moléculaire est peu abondant. Dans ce cas, on peut compléter l'analyse en utilisant une ionisation chimique (CI), qui amène à la formation d'un ion adduit MH^+ unique ou fortement prédominant.

2.4.5 Analyseur de CO₂ et CO

La mesure de CO₂ dans l'effluent en sortie de la cellule de décharge constitue un élément essentiel pour l'évaluation de la réactivité des hydrocarbures en présence de décharge couronne pulsée.

Il s'agissait pour nous d'assurer des mesures sur une large gamme de concentration allant de quelques ppm à quelques pourcents. Pour ce faire, nous avons utilisé un analyseur de gaz infrarouge non dispersif Licor LI-820 de la société Eurosep. Celui-ci utilise une source IR large bande, deux filtres à longueurs d'ondes respectivement centrées sur 3,95 μm et 4,24 μm , et un détecteur pyroélectrique. La mesure se fait par comparaison entre l'énergie absorbée à 3.95 μm en dehors du domaine d'absorption de CO₂ et celle absorbée à 4,24 μm (absorption de CO₂).

Ce dispositif dispose de deux bancs optiques permettant de travailler sur deux plages de mesures :

- 0 - 2000 ppm, la précision est de 4 % de la valeur lue (banc optique=14 cm)
- 0 - 20000 ppm, la précision est de 2,5 % de la valeur lue (banc optique=5 cm)

Un analyseur électrochimique de CO TESTO 330-2 a été également employé pour un contrôle continu de la concentration en monoxyde de carbone en sortie du réacteur. La plage de mesure disponible est comprise entre 1 et 8000 ppm, avec une précision de 10 ppm sur la pleine échelle.

2.4.6 Analyse des solides par Microscope Electronique à Balayage

Le principe du balayage du faisceau d'électrons consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Figure 2-13) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet (Duval).

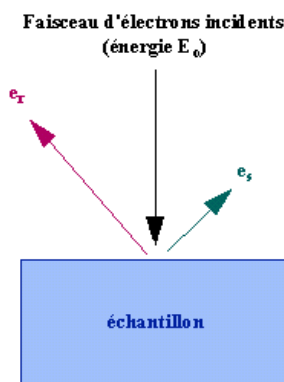


Figure 2-13 Principe du MEB. e_r = électrons rétrodiffusés, e_s = électrons secondaires

Dans notre cas, nous nous intéresserons à l'image fournie par les électrons secondaires pour observer le relief des billes de silice recouvertes de TiO_2 et d'alumine afin d'observer la microstructure des matériaux et en extraire des informations sur leur porosité.

Ainsi, certains électrons incidents de faible énergie (< 50 eV) sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une résolution d'environ 50 nm. Le contraste de l'image sera donc obtenu grâce au relief de l'objet.

2.4.7 Analyse des solides par BET

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule.

$$Surface\ spécifique = \frac{Surface\ échantillon}{m_{échantillon}} \quad \text{Équation 2-4}$$

La surface spécifique est exprimée en $m^2 \cdot g^{-1}$.

Le principe physique repose sur l'adsorption de gaz à basse température.

Il permet :

- une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon,
- une détermination de l'aire totale de la surface de l'échantillon, et
- une détermination du volume des pores de l'échantillon

2.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes cellules permettant de réaliser des décharges couronnes pulsées atmosphériques non-thermiques, i.e. la Multi-pointes Plan (MPP) et Fil-Cylindre (FC). Ces cellules sont utilisées dans ce travail pour réaliser et étudier l'oxydation de l'acétylène, le toluène, le naphthalène et, dans une moindre mesure, l'éthylène et l'éthane. Nous avons donné les différentes techniques et matériels

utilisés pour caractériser la décharge du point de vue électrique et optique. Nous avons également discuté les différentes techniques d'analyses chimiques et physico-chimiques permettant de caractériser la composition chimique des effluents gazeux en sortie des cellules de décharge. Enfin, l'introduction de matériaux poreux et catalytiques en configuration lit fixe (Packed Bed) a nécessité une caractérisation physique préalable afin de mesurer la porosité et la surface spécifique de ces matériaux.

Chapitre 3 - Étude expérimentale et numérique de la réactivité de l'acétylène dans un mélange N_2/O_2 dans les décharges couronnes pulsées Multi-Pointes-Plan et Fil-Cylindre

3.1 Introduction

Nous avons choisi d'étudier l'une des espèces précurseur des suies et de l'ozone troposphérique : l'acétylène. Cette molécule fait partie d'une liste des composés organiques volatils pour lesquels des mesures sont conseillées par une directive européenne (section 1.4.1.3).

Ce travail se situe dans le cadre plus général des études sur le développement de procédés permettant la réduction d'émissions d'hydrocarbures imbrûlés lors du démarrage à froid dans les mélanges pauvres en oxygène (5-10 %). On rappelle que les quantités émises de ces polluants sont de l'ordre du millier de ppm.

Partant d'une étude préliminaire sur un dispositif Multi-Pointes-Plan adapté à la dégradation de particules de suies, nous avons travaillé sur le développement d'un système de décharges couronnes plus adaptées à la dégradation d'espèces en phase gazeuse. Nous avons ainsi développé une configuration de type Fil-Cylindre, permettant de réduire la part de volume mort caractéristique des réacteurs à plasmas utilisant une technique de décharge thermique de nature filamentaire (cf. section 2.2.2).

Ainsi, ce chapitre dans lequel nous avons regroupé l'essentiel des résultats obtenus sur la dégradation de l'acétylène distingue 4 grandes parties.

Une première partie présentera une étude sur la dégradation de l'acétylène dans un mélange $N_2/O_2/C_2H_2$ (95 % / 5 % / 1000 ppmc) à température ambiante dans différentes décharges couronnes (Multi-Pointes-Plan et Fil-Cylindre). Le suivi du taux de

dégradation de l'acétylène en fonction de l'énergie spécifique et de la température sera également étudié. On en déduira et comparera le coût énergétique β de la dégradation de l'acétylène dans les différentes configurations. Une caractérisation chimique des écoulements des réactifs obtenus à l'issue du traitement de l'acétylène, i.e. CO, CO₂ et autres sous produits sera réalisée. Nous avons également suivi la concentration d'ozone, espèce pouvant être considérée dans certaines conditions comme un traceur de l'oxygène atomique, en fonction de l'énergie spécifique, des concentrations initiales en oxygène et en acétylène.

Dans la seconde partie, nous nous intéressons à la conversion sous décharge de l'éthylène et l'éthane, molécules voisines de l'acétylène mais présentant des structures chimiques différentes. L'objectif de ces études est de déterminer comment la structure de la molécule affecte sa conversion sous décharge électrique.

Dans une dernière partie, nous présenterons un modèle cinétique de l'oxydation de l'acétylène dans une configuration Multi-Pointes-Plan. Le modèle décrit la chimie ayant lieu dans la décharge et dans l'écoulement réactif qui en résulte. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la cinétique à l'échelle d'un streamer (100 μm) pendant un pulse de décharge (200 ns). Nous déterminerons les évolutions temporelles des densités des espèces actives oxydantes, de l'acétylène, de CO, de CO₂, et des produits d'oxydation de l'acétylène. Nous analyserons également la cinétique des principales réactions de consommation et de production de ces espèces. Une étude particulière faisant le lien entre la concentration en ozone dans la décharge et la densité d'oxygène atomique sera présentée. Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'évolution des concentrations moyennes d'acétylène et des produits d'oxydation dans l'ensemble du volume du réacteur (quelques dizaines de cm^3) sur une durée de l'ordre du temps de séjour du réacteur (quelques dizaines de secondes). Enfin, certains résultats obtenus par le modèle cinétique seront comparés aux résultats expérimentaux.

3.2 Étude expérimentale de l'oxydation de l'acétylène

3.2.1 Effet de l'énergie spécifique sur la dégradation de l'acétylène dans une décharge couronne de type Multi-Pointes-Plan et Fil-Cylindre

L'étude consiste ici à étudier l'efficacité de l'oxydation de 1000 ppmc d'acétylène dans un mélange N_2 / O_2 (95:5) à un débit de 100 sccm et à différentes énergies spécifiques dans les configurations Multi-Pointes-Plan (MPP) à 300 K et Fil-Cylindre (FC) à 300 K et 373 K.

La Figure 3-1 montre la fraction résiduelle d'acétylène en sortie des cellules de traitement en fonction de l'énergie spécifique injectée dans la décharge. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique (section 1.4.1.2), la variation du taux résiduel en fonction de l'énergie spécifique suit une loi logarithmique. Lorsque l'on trace la variation du logarithme du taux résiduel d'acétylène en fonction de l'énergie spécifique, on obtient une droite de pente inversement proportionnelle au coût énergétique β d'élimination de l'acétylène.

A une énergie spécifique de 350 J.L^{-1} , le taux résiduel d'acétylène est de 20 % dans la configuration MPP 300 K, 5 % dans la configuration FC 300 K et de moins de 1 % dans la configuration FC 373 K.

En termes de coût énergétique d'élimination de l'acétylène, on obtient des valeurs de 250, 110 et 75 J.L^{-1} respectivement pour les configurations MPP 300 K, FC 300 K et FC 373 K.

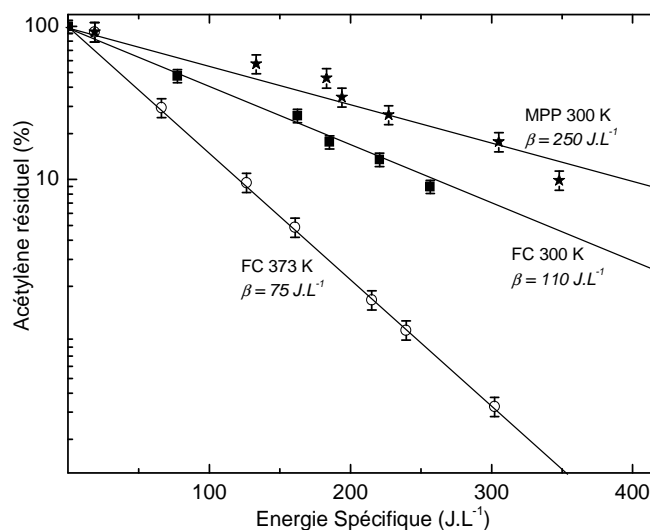


Figure 3-1 Variation du taux d'acétylène résiduel en fonction de l'énergie spécifique et du type de réacteur. Débit = 100 sccm, O₂ = 5%, Acétylène = 1000 ppmc

Il apparaît clairement que le meilleur traitement est obtenu avec la configuration Fil-Cylindre à 373 K avec taux d'élimination de l'acétylène supérieur à 99 % avec un coût énergétique de 75 J.L⁻¹. Cette configuration reste la plus optimale, même à basse température puisqu'elle conduit à une efficacité de dégradation meilleure que celle obtenue avec la configuration Multi-Pointes-Plan.

Plusieurs raisons peuvent être avancées afin d'expliquer la meilleure efficacité du traitement par un réacteur Fil-Cylindre par rapport à un réacteur Multi-Pointes-Plan. Tout d'abord, le nombre de streamer en configuration MPP est limité à 300 (il est en outre fort probable que les streamers du « centre » soient bien moins actifs que ceux des extrémités), alors que le nombre de micro-décharges présentes dans la configuration Fil-Cylindre peut être nettement plus important, et est principalement limité par la longueur du fil.

D'autre part, la différence de temps de séjour et de volume mort entre les deux configurations peuvent expliquer la différence d'efficacité énergétique. En effet, en configuration Fil-Cylindre, une tranche de gaz traverse le réacteur cylindrique et peut « rencontrer », au cours de sa traversée, un nombre important de streamer, favorisant ainsi la dégradation de l'acétylène (la distance minimale à parcourir dans le réacteur est

en effet 3 fois plus important dans la configuration Fil-Cylindre). Pour répondre à la question du nombre de streamers plus important dans la configuration Fil-Cylindre, nous avons estimé le coût énergétique β de l'élimination de l'acétylène dans les deux configurations avec le même nombre de streamers dans un premier temps. Pour le calcul de β , nous nous sommes appuyés sur les travaux de (Rosocha 1999) (Yan 2001) discutés dans la section 1.4.1.2.

On considère ici l'oxygène moléculaire comme source de radicaux, l'oxygène atomique comme radical actif initiant la dégradation du polluant, l'acétylène comme polluant et la formation d'ozone comme voie secondaire de recombinaison de l'oxygène atomique. Dans cette situation, le modèle proposé par (Yan 2001) regroupe les processus suivants :



On rappelle que les réactions 3-1, 3-2, 3-3 et 3-4 sont respectivement les réactions de production de radicaux, d'élimination du polluant, de terminaison linéaire radicalaire et de terminaison non-linéaire radicalaire. On rappelle également que le coût énergétique β d'élimination d'une molécule dans le volume de décharge, s'exprime :

$$\beta = \frac{k_3 P}{k_2 k_1 n_e D t}$$

Si on veut exprimer le coût énergétique β d'élimination d'une molécule dans le volume du réacteur en tenant compte du volume « mort » entre deux streamers nous devons diluer la valeur de la densité des électrons dans le volume du réacteur. Nous avons ainsi l'expression suivante :

$$\beta = \frac{k_3 P V_{\text{réacteur}}}{k_2 k_1 n_e D t N V_{\text{streamers}}} \quad \text{Équation 3-1}$$

k_1 , k_2 , les k_3 et les k_4 sont respectivement les constantes des réactions 3-1, 3-2, 3-3 et 3-4. P étant la puissance déposée, n_e la densité des électrons, D le débit, V les volumes de réacteur ou de streamer, N le nombre de streamers et t le temps de séjour.

Pour calculer le β , nous avons utilisé les valeurs de constantes et les paramètres physiques présentés dans le Tableau 3-1. Nous avons fixé dans un premier temps un nombre de streamers égal à 300 dans le cas de la cellule MPP et FC. Nous avons également fixé une valeur de densité électronique de $8.10^{13} \text{ cm}^{-3}$ correspondant à une puissance injectée durant le pulse de décharge de $4,3.10^5 \text{ W}$.

Tableau 3-1 Valeurs des constantes de vitesse et des paramètres physiques utilisé pour le calcul théorique de β pour l'oxydation de l'acétylène par l'oxygène atomique dans les configurations MPP 300 K, FC 300 K et FC 373 K

	β décharge MPP 300 K	β décharge FC 300 K	β décharge FC 373 K	Références
n_e	8.10^{13}			(données partie 3.4.2)
P(W)	$4,3.10^5$			
D (sccm)	0,1			
$k_{\text{diss}} \text{ (cm}^3.\text{s}^{-1}\text{)}$	$1,4.10^{-9}$			(données partie 3.4.2)
$k_2 \text{ (cm}^3.\text{s}^{-1}\text{)}$	$1,4.10^{-13}$		$4,2.10^{-13}$	(Nguyen 2006)
$k_3 \text{ (cm}^3.\text{s}^{-1}\text{)}$	$6,9.10^{-34}[\text{O}_2]$		$5,3.10^{-34}[\text{O}_2]$	(Dorai 2000)
Température (K)	300		373	(données partie 3.4.2)
Temps de séjour (s)	17	38		
$V_{\text{réacteur}} \text{ (cm}^3\text{)}$	27	63		
$V_{\text{streamer}} \text{ (cm}^3\text{)}$	3.10^{-4}			

Comme nous pouvons le voir sur le Tableau 3-2, lorsque nous faisons le calcul pour 300 streamers, le coût énergétique calculé pour la décharge MPP est de 270 J.L^{-1} , ce qui est une valeur quasiment identique à celle mesurée expérimentalement, i.e. 260 J.L^{-1} .

Lorsque nous faisons le même calcul pour la configuration FC en supposant que 300 streamers sont générés à chaque pulse de décharge, nous obtenons une valeur de β égale à 290 J.L^{-1} , et donc 3 fois supérieure à celle mesurée, soit 110 J.L^{-1} . On peut cependant se poser la question du choix du nombre de streamers dans le réacteur Fil-Cylindre. En effet, ce choix a été effectué de manière arbitraire en supposant que l'on avait le même nombre de streamers dans les configurations MPP et fil-cylindre. En fait, le nombre réel de streamers n'a jamais été compté en configuration Fil-cylindre. Si nous supposons que les caractéristiques d'un streamer donné sont identiques dans les deux configurations FCC et MPP, la différence de comportement entre les décharges FCC et MPP proviendrait alors essentiellement de la différence entre les nombres de streamers dans les deux configurations. Le nombre de streamers dans la configuration FCC est alors celui qui conduirait à une valeur de β égale à celle déterminée expérimentalement. L'utilisation de cette procédure permet d'estimer un nombre de streamers d'environ 800 dans la configuration FC.

On peut également remarquer que la température du gaz apparaît comme un paramètre clé du procédé. L'effet de la température sur l'efficacité de dégradation conduit à une augmentation importante d'efficacité dans le cas de la configuration Fil-Cylindre. On remarque que la valeur d'énergie spécifique permettant de dégrader plus de 90 % de l'acétylène passe de 250 J.L^{-1} à 170 J.L^{-1} quand la température augmente de 300 K à 373 K. De même, le facteur d'efficacité énergétique β diminue de 110 J.L^{-1} à 75 J.L^{-1} quand la température augmente de 300 K à 373 K. La valeur de β calculée à 373 K, en supposant toujours que l'on génère 800 streamers par pulse dans la FCC, est de 30 J.L^{-1} . Cette valeur est inférieure d'un facteur 3 à celle mesurée expérimentalement. L'évolution de la valeur calculée de β avec la température provient essentiellement des variations de k_2 et k_3 avec la température. Le nombre de streamers permettant l'obtention d'une valeur de β égale à celle déterminée expérimentalement, i.e., 75 J.L^{-1} , à 373 K est de 350. Cette valeur suppose bien sûr que les caractéristiques d'un streamer ne dépendent ni de la

configuration ni de la température, et que seule la forme du pulse de tension conditionne ses caractéristiques. On peut cependant penser que l'effet de la température a une incidence sur les caractéristiques d'un streamer. En effet, à champ électrique constant, une augmentation de la température conduit à une diminution de la densité et donc une augmentation du champ électrique réduit. On peut donc penser que l'augmentation de la température va conduire à des streamers plus réactifs. La comparaison en termes de nombre de streamers uniquement ne serait donc plus suffisante. Nous pouvons cependant raisonner en équivalent streamer à 300 K. Dans ce cas là, le nombre d'équivalents streamers à 300 K dans la configuration FC passerait de 800 à 350 quand la température augmente de 300 K à 373 K.

Notons cependant qu'une part de la diminution du nombre d'équivalent streamers à 373 K est due à l'augmentation d'un facteur 3 de la constante de réaction de l'oxygène atomique sur l'acétylène quand la température passe de 300 K à 373 K.

Tableau 3-2 Valeurs des coûts énergétiques d'élimination β calculés et expérimentaux et nombre de streamers dans la décharge théorique et expérimental dans les configurations MPP 300 K, FC 300 K et FC 373 K

	β décharge MPP 300 K	β décharge FC 300 K		β décharge FC 373 K	
$N_{\text{streamers théorique}}$	300	300	800	800	350
$\beta_{\text{calculée}} (\text{J.L}^{-1})$	270	290	110	30	75
$N_{\text{streamers expérimental}}$	300	inconnu	800	inconnu	350
$\beta_{\text{expérimental}} (\text{J.L}^{-1})$	250	110	110	75	75

3.2.2 Sous-produits issus de l'oxydation de l'acétylène

L'étude consiste ici à mesurer les concentrations d'espèces présentes en sortie de réacteur issues de l'oxydation de l'acétylène. Parmi ces espèces une mesure systématique des produits d'oxydation les plus avancés, i.e. CO et CO₂ est réalisée.

La Figure 3-2 montre les rendements en CO et CO₂ en sortie des cellules de traitement en fonction de l'énergie spécifique injectée dans la décharge. Les variations du rendement en CO en fonction de l'énergie spécifique suivent une loi non linéaire avec une augmentation qui s'atténue à haute énergie spécifique. A une énergie spécifique de 250 J.L⁻¹, le rendement en CO est de 40 % dans la configuration MPP 300 K, 55 % dans la configuration FC 300 K et de 70 % dans la configuration FC 373 K. On observe quasiment les mêmes tendances pour les variations du rendement en CO₂, mise à part dans la configuration MPP 300 K où l'on observe plutôt une droite. Pour une énergie spécifique de 250 J.L⁻¹, les rendements atteignent des valeurs de 5, 15 et 18 % respectivement pour les configurations MPP 300 K, FC 300 K et FC 373 K.

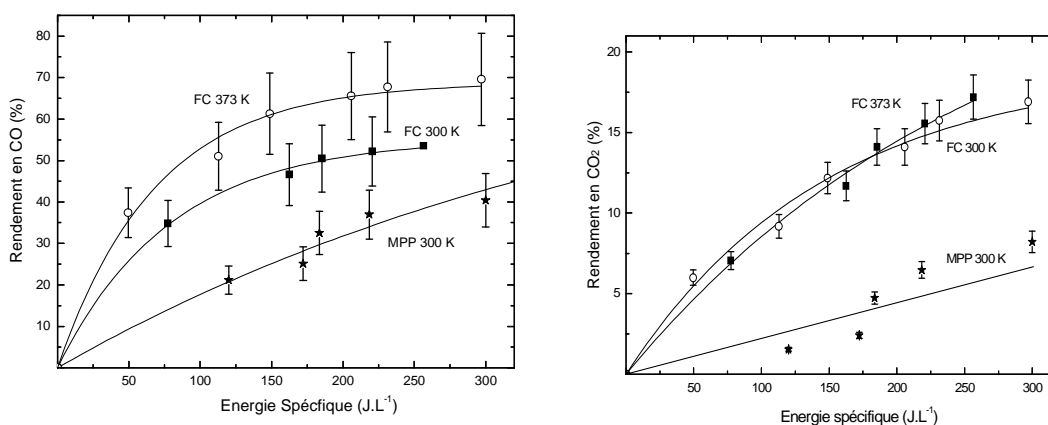


Figure 3-2 Variation du rendement en CO et CO₂ en fonction de l'énergie spécifique et du type de réacteur. Tension : 20 kV, Pression = 1 atm, Débit = 100 sccm, O₂ = 5%, C₂H₂ = 1000 ppmc

Les différences de rendement de dégradation d'acétylène entre les configurations MPP et FC sont corrélées à la différence du taux de production de CO dans les deux configurations. Une grande part de l'acétylène dégradé dans le réacteur Fil-Cylindre

conduit à la formation de CO qui représente 60 % de l'acétylène dégradé en fil-cylindre au lieu de 30 % en configuration MPP.

Nous pouvons également noter que l'augmentation de la température conduit à une augmentation de la prépondérance de CO en tant que produit d'oxydation. La concentration en CO₂ est presque insensible à ce paramètre.

Lorsque l'on évalue le bilan en carbone, on constate que les CO_x représentent 65 % à 90 % de l'acétylène converti. A partir du défaut de carbone dans le bilan, nous avons effectué une caractérisation en ligne du gaz sortant de la cellule de décharge par spectroscopie infrarouge (FTIR). La détermination des bandes du spectre a été réalisée en utilisant la base de données de spectres FTIR de la bibliothèque NIST. Un spectre typique d'absorption obtenu pour les mélanges étudiés est montré sur la Figure 3-3.

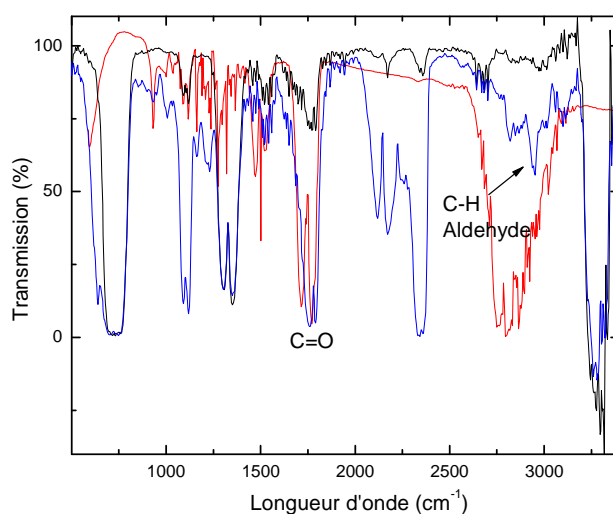


Figure 3-3 Spectre FTIR de la phase gaz en post décharge du traitement de l'acétylène. En rouge : formaldéhyde de référence, en noir : acétylène de référence et en bleu l'acétylène traité.

En plus des bandes d'absorption spécifiques de C₂H₂, O₃, CO et CO₂, le spectre montre deux bandes correspondant à la vibration d'une fonction aldéhyde (bande C-H) et carbonyle (bande C=O). Cette observation indiquerait que la conversion de l'acétylène

passer bien par un canal cinétique impliquant des espèces carbonylées comme produits intermédiaires dans le chemin d'oxydation conduisant à CO et CO₂.

3.2.3 Mesure de la concentration d'ozone en sortie de cellule de décharge

Afin de comparer le modèle et l'expérience, il est nécessaire d'accéder à la mesure de concentrations d'espèces réactives. La mesure expérimentale de l'ozone en sortie du réacteur pourra être utilisée dans la suite comme point de comparaison avec le modèle.

L'étude consiste ici à mesurer les concentrations d'ozone dans un mélange N₂ / O₂ (95:5) en fonction de l'énergie spécifique, des concentrations initiales d'oxygène et d'acétylène à un débit de 100 sccm dans la configuration Fil-Cylindre à 300 K.

La Figure 3-4 montre l'évolution de la concentration en ozone en sortie de la cellule de décharge en fonction de l'énergie spécifique injectée et de la concentration initiale en oxygène.

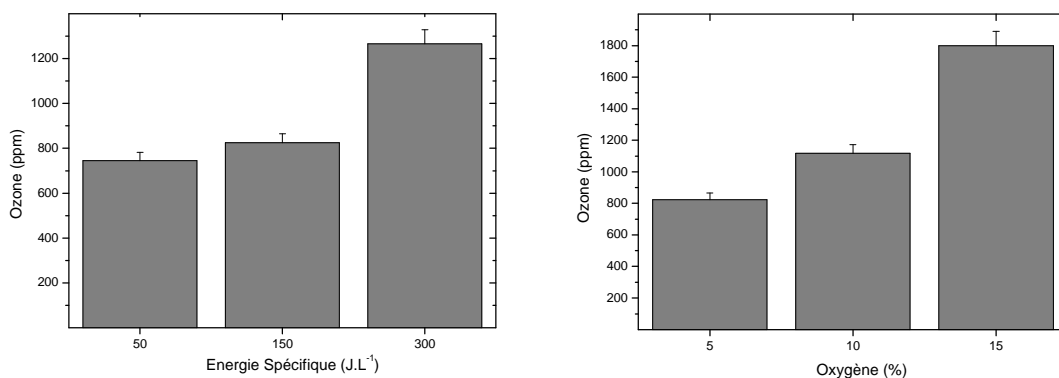


Figure 3-4 A gauche, variation de la concentration en ozone en fonction de l'énergie spécifique dans 5 % d'oxygène. A droite, variation de la concentration en ozone en fonction de la concentration en oxygène à 150 J.L⁻¹. Température = 300 K, Débit = 100 sccm

Lorsque l'énergie spécifique augmente de 50 J.L⁻¹ à 300 J.L⁻¹, la concentration en ozone augmente de 750 ppm à 1300 ppm. La concentration en ozone augmente également

avec la concentration en oxygène. Sa concentration passe de 800 ppm à 1800 ppm quand on augmente le taux d'oxygène de 5 à 15 %.

Des mesures d'ozone ont ensuite été réalisées en présence d'acétylène. La Figure 3-5 montre l'évolution de la concentration en ozone en sortie des cellules de traitement en fonction de la concentration initiale en acétylène à une énergie spécifique donnée (200 J.L^{-1}). On observe que la concentration d'ozone diminue linéairement en fonction de la concentration d'acétylène dans le gaz de charge. La concentration en ozone diminue ainsi de 1050 à 750 ppm lorsque la concentration d'acétylène augmente de 0 à 1000 ppmc.

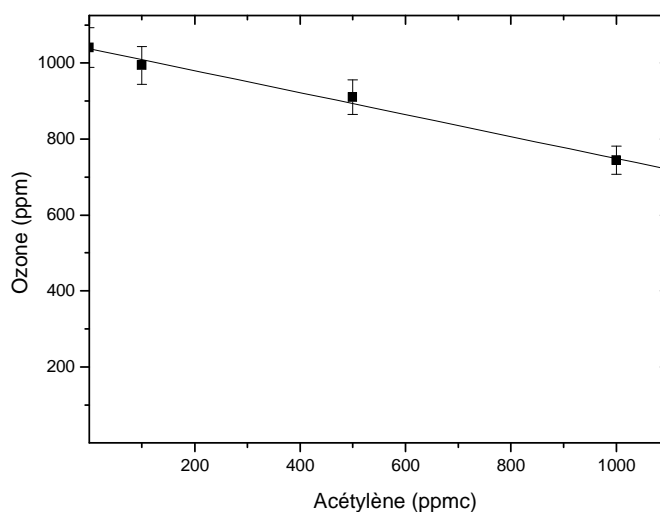


Figure 3-5 Variation de la concentration en ozone en fonction de la concentration en acétylène. Température = 300 K, Débit = 100 sccm, $\text{O}_2 = 5\%$, Énergie spécifique = 200 J.L^{-1} .

Pour résumer, l'augmentation de l'énergie spécifique et de la concentration en oxygène conduit à une augmentation de la concentration d'ozone dans le réacteur. L'ajout d'acétylène dans le gaz de charge a tendance à réduire l'ozone.

3.3 Comparaison de la réactivité de l'acétylène, l'éthylène et l'éthane

3.3.1 Comparaison en fonction de l'énergie spécifique

La motivation principale de cette étude est d'analyser les implications d'un changement de la structure chimique de l'hydrocarbure, changement d'hybridation de la liaison C-C, sur l'oxydation de la molécule sous décharge. Nous comparons donc la réactivité de l'acétylène C_2H_2 (hybridation sp), l'éthylène C_2H_4 (hybridation sp^2) et l'éthane C_2H_6 (hybridation sp^3).

Les conditions opératoires sont identiques à celles de l'oxydation de l'acétylène. Seule la configuration Fil-Cylindre 300 K a été utilisée. La Figure 3-6 montre la fraction résiduelle de l'acétylène, de l'éthylène et de l'éthane en sortie de la cellule de traitement en fonction de l'énergie spécifique injectée dans la décharge. Les variations du taux résiduel en fonction de l'énergie spécifique pour l'éthylène et l'éthane suivent une loi logarithmique comme pour l'acétylène.

On remarque que la dégradation de l'acétylène est beaucoup plus efficace que celle de l'éthylène et de l'éthane. Alors que plus de 95 % de l'acétylène est oxydé à 250 J.L^{-1} , seulement 70 % de dégradation est observé dans le cas des deux autres molécules.

En termes de coût énergétique d'élimination, on obtient des valeurs de 200, 170 et 110 J.L^{-1} pour l'éthane, l'éthylène et l'acétylène.

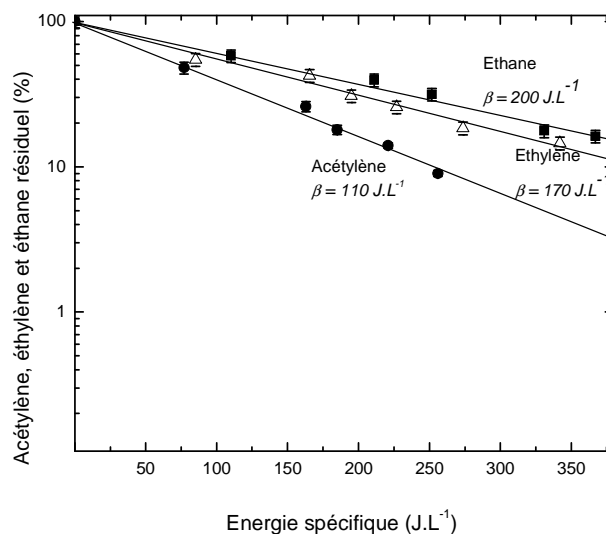


Figure 3-6 Variation de l'acétylène, de l'éthylène et de l'éthane résiduel en fonction de l'énergie spécifique. Température = 300 K, Débit = 100 sccm, O₂ = 5%, polluant = 1000 ppmc

En utilisant la même méthode que celle employée dans le cas de l'étude de l'acétylène, nous pouvons calculer le coût énergétique théorique pour l'éthylène et l'éthane en modifiant uniquement la constante de réaction du polluant avec l'oxygène atomique. Comme nous pouvons le constater sur le Tableau 3-3, les coûts énergétiques de l'éthylène et de l'éthane sont de 20 J.L⁻¹ et 7200 J.L⁻¹. Ces valeurs sont extrêmement différentes des mesures expérimentales qui sont de 170 et 200 J.L⁻¹. Fort est de constater que les processus réactionnels en quatre étapes retenus pour décrire la dégradation des hydrocarbures et les approximations effectuées à partir du modèle de Yan ne sont plus valides dans le cas de C₂H₂ et C₂H₆.

Tableau 3-3 Valeurs des constantes de vitesse et des paramètres physiques utilisé pour le calcul théorique de β pour l'oxydation de l'acétylène, de l'éthylène et de l'éthane par l'oxygène atomique

	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	Références
n _e	8.10 ¹³			(données partie 3.4.2)
P(W)	4,3.10 ⁵			
D (L.mn ⁻¹)	0,1			
k _{diss} (cm ³ .s ⁻¹)	1,44.10 ⁻⁹			
k ₂ (cm ³ .s ⁻¹)	1,4.10 ⁻¹³	8,1.10 ⁻¹³	2,1.10 ⁻¹⁵	(Nguyen 2006)
k ₃ (cm ³ .s ⁻¹)	6,9.10 ⁻³⁴ [O ₂]			(données partie 3.4.2)
Température (K)	300			
V _{réacteur} (cm ³)	63			
Temps de séjour (s)	38			
N _{streamers}	800			
V _{streamer} (cm ³)	3.10 ⁻⁴			
β _{calculé} (J.L ⁻¹)	110	20	7200	
β _{mesuré} (J.L ⁻¹)	110	170	200	

3.3.2 Comparaison en termes de production en CO et CO₂

La Figure 3-7 montre les rendements en CO et CO₂ en sortie des cellules de traitement en fonction de l'énergie spécifique injectée dans la décharge.

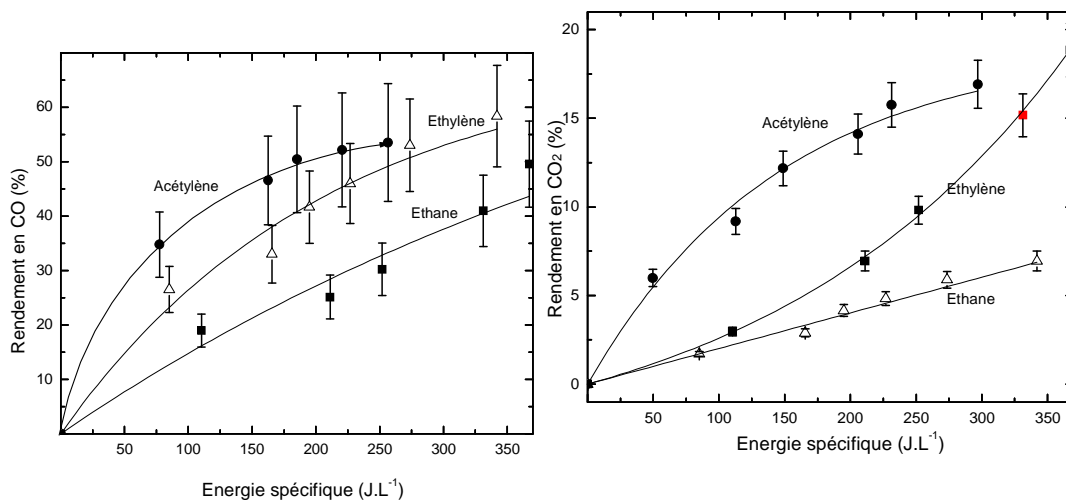


Figure 3-7 A gauche, variation du rendement de CO en fonction de l'énergie spécifique, du débit total et de la concentration en oxygène. A droite, variation du rendement de CO₂ en fonction de l'énergie spécifique, du débit total et de la concentration en oxygène. Température = 373 K, Débit = 100 sccm, O₂ = 5%, polluant = 1000 ppmc

Comme il a été déjà observé dans le paragraphe 3.2.2, la décomposition de l'éthylène et de l'éthane conduit également à une distribution où CO est le produit majoritaire en sortie de cellule de décharge. Sa concentration est de 4 à 10 fois supérieure à celle de CO₂.

On observe que le rendement en CO augmente quasi-linéairement avec l'énergie spécifique dans le cas de l'oxydation de l'éthane et atteint une valeur de 50 % à une énergie de 350 J.L⁻¹, alors qu'il tend à saturer à une valeur de 60 % dans le cas de l'acétylène. On remarque que, du point de vue de l'évolution du rendement en CO avec l'énergie spécifique, l'éthylène présente une situation intermédiaire entre l'acétylène et l'éthane. Les évolutions de la concentration du dioxyde de carbone en fonction de l'énergie spécifique dans les cas de l'éthylène et de l'éthane sont différentes de celle obtenue dans le cas de l'acétylène. Ainsi, dans le cas de l'éthane, on remarque que CO₂ augmente linéairement jusqu'à des énergies spécifiques élevées. Son taux de production reste cependant limité, et atteint à peine 7 % à 350 J.L⁻¹. Concernant l'oxydation

complète de l'éthylène en CO_2 , la première remarque concerne l'augmentation exponentielle de la production de CO_2 , qui diffère du comportement linéaire observé dans le cas de l'éthane et de l'exponentielle décroissante observée pour l'acétylène. Cela se traduit par le fait que l'on produit beaucoup de CO_2 à haute énergie (20 %) et que l'on retrouve des valeurs comparables, voire plus élevées que celles émises lors de l'oxydation de l'acétylène.

3.3.3 Comparaison en fonction de la concentration initiale en oxygène

Une étude a également été menée sur la variation du coût énergétique de la dégradation de l'acétylène, de l'éthylène et de l'éthane en fonction de la concentration en oxygène dans le gaz d'alimentation à température ambiante.

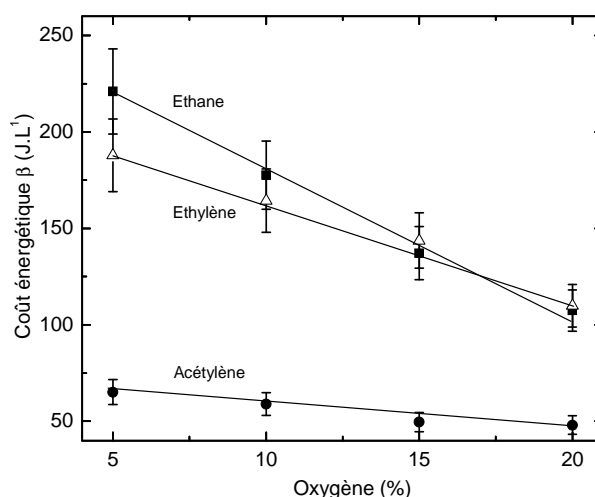


Figure 3-8 Variation du coût énergétique en fonction de la concentration en oxygène. Température = 300 K, Débit = 100 sccm, polluant = 1000 ppmc, Énergie spécifique = 150 J.L^{-1}

Une diminution linéaire du coût énergétique pour les trois molécules est constatée sur la Figure 3-8. La pente est de plus en plus prononcée lorsque nous passons de l'acétylène à l'éthane. On obtient ainsi un gain sur le coût énergétique pour l'acétylène, l'éthylène et l'éthane respectivement de 30 %, 40 % et 50 %. La molécule la plus difficile à oxyder

(i.e. l'éthane) s'avère donc être la molécule la plus sensible à l'augmentation de la concentration en oxygène.

3.3.4 Conclusions

Pour conclure, nous avons montré qu'il était possible d'oxyder quantitativement l'acétylène à des concentrations de 1000 ppmc par des décharges dans des mélanges N_2/O_2 pauvres en oxygène (5%). Nous pouvons dire que la configuration Fil-Cylindre semble être la plus optimale. Cette configuration permet en effet d'obtenir des taux de dégradation importants de 99% à 373 K pour des énergies spécifiques de 100-150 $J.L^{-1}$ même à forte concentration d'acétylène, 1000 ppmc. Les produits majoritaires issus de cette oxydation sont le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. Le bilan de carbone est « bouclé » aux alentours de 90%.

L'étude comparative de l'oxydation de l'acétylène, de l'éthylène et de l'éthane a permis d'examiner comment l'efficacité de dégradation d'hydrocarbures par décharge électrique variait en fonction de la nature de la liaison chimique. L'éthylène et l'éthane présentent quasiment la même valeur de coûts énergétiques de dégradation. Celle-ci est deux fois supérieure à celle de l'acétylène.

Le modèle de Yan permettant de prédire le coût énergétique β d'élimination d'un hydrocarbure par oxydation des atomes d'oxygène est validé dans le cas de l'acétylène. En revanche, dans le cas de l'éthylène et de l'éthane, le modèle n'est plus valide et laisse envisager des voies d'oxydation différentes et plus complexes de celle de l'acétylène.

3.4 Étude numérique de l'oxydation de l'acétylène

3.4.1 Présentation du modèle

Afin d'expliquer les résultats sur le traitement de l'acétylène obtenus dans la partie 3.2, nous proposons ici d'étudier la cinétique chimique de l'oxydation de l'acétylène dans une décharge d'air en utilisant un modèle plasma simple quasi-homogène. L'intérêt principal de ce modèle réside dans le fait qu'il nous permet de remonter de manière assez simple à des informations à des échelles spatiotemporelles très différentes : celle du streamer et celle du réacteur.

3.4.1.1 Modèle du réacteur

Une description précise de la cinétique d'oxydation dans les réacteurs étudiés exigerait en principe de prendre en compte de nombreux phénomènes complexes qui ont lieu dans la cellule de décharge étudiée. Il s'agit en particulier (i) de la dynamique de propagation du streamer qui contrôle le dépôt d'énergie dans la décharge, (ii) la dynamique du flux de gaz qui résulte de ce dépôt d'énergie et (iii) de la nature tridimensionnelle et localisée des décharges filamenteuses. Une telle description exigerait la résolution d'un problème numérique très complexe qui ne sera pas traité dans ce travail. Nous proposons ici d'utiliser une approche plasma quasi-homogène qui prend en compte un dépôt local d'énergie qui caractérise nos décharges et le transfert de masse entre la décharge filamenteuse et la zone entourant la décharge.

Le modèle utilisé suppose que pendant un pulse de décharge, la cellule de décharge comprend deux sortes de régions (Figure 3-9) :

- les volumes filamenteux où les décharges ont lieu, et
- la région à l'extérieur de ces décharges

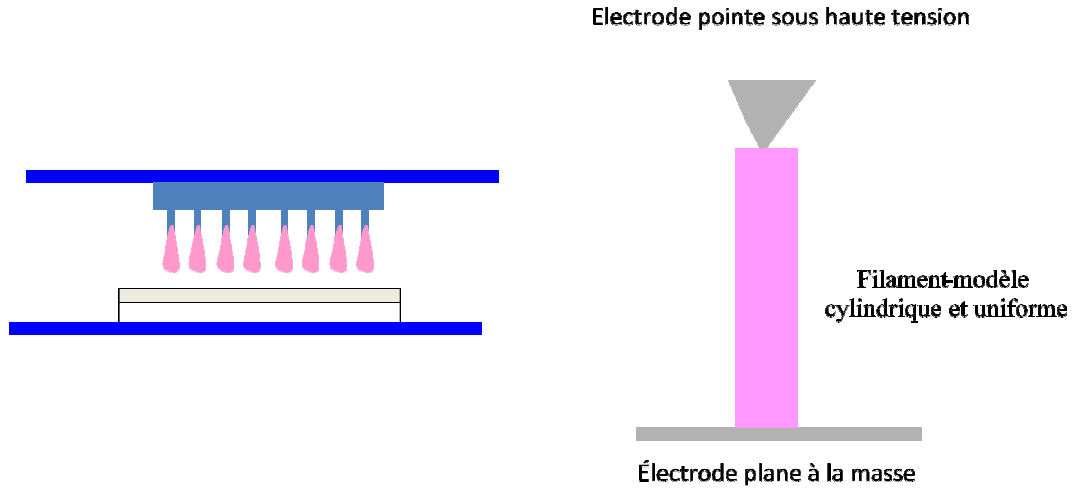


Figure 3-9 Représentation d'une décharge filamentaire en rose. La zone blanche représente la région à l'extérieur de la décharge

Une image idéalisée de la cellule de décharge serait une association d'éléments de volume de décharges filamenteuses entourés par un volume de post-décharge. Le modèle quasi-homogène discuté ici suppose que :

- L'énergie électrique est uniformément déposée dans le volume de chaque filament,
- les volumes de décharges et post-décharges sont caractérisés par des concentrations uniformes d'espèces dans l'espace, et
- un transfert de masse par diffusion a lieu continuellement entre les régions de décharge et de post-décharge

Si c_s^d et c_s^{pd} représentent les concentrations de l'espèce « s » dans les zones de décharge et de post-décharge, alors le taux de variations des concentrations par transfert de masse entre les zones de décharges et de post-décharge peut être exprimé selon :

$$R_s^d = -2D_s \frac{c_s^d - c_s^{pd}}{(r_d + r_{pd})} \frac{S_d^l}{V_d}$$

Équation 3-2

Et

$$R_s^{pd} = 2D_s \frac{c_s^d - c_s^{pd}}{(r_d + r_{pd})} \frac{S_d^l}{V_{pd}} \quad \text{Équation 3-3}$$

Où D_s est le coefficient de diffusion des espèces “s”, r_d le rayon du streamer, r_{pd} le rayon de la post-décharge, S_d^l la surface latérale du filament, V_d le volume du streamer et V_{pd} le volume de la région post-décharge. Dans cette expression le flux de diffusion, $R_s^d = -2D_s \frac{c_s^d - c_s^{pd}}{(r_d + r_{pd})}$, est approximé en supposant une variation de la concentration linéaire entre les régions de décharge et post-décharge.

À chaque pulse, une quantité d'énergie donnée est déposée dans le volume de décharge filamentaire. Cette énergie mène au chauffage des électrons germes, à l'ionisation du gaz, puis à des processus collisionnels par impact électronique qui induisent la chimie dans la décharge. Les espèces actives formées pendant le pulse subissent des réactions secondaires supplémentaires pendant la phase de post-décharge. Le transfert de masse intervient également entre la décharge et la région de post-décharge et des processus chimiques s'établissent dans le volume entourant les décharges filamenteuses. La composition du gaz en sortie de cellule de décharge représente une moyenne des compositions de post-décharge et de décharge. Il est donc nécessaire d'évaluer la composition dans les deux régions.

Ainsi, le modèle discuté distingue ici trois éléments:

- un premier qui décrit la chimie dans le filament de décharge,
- un second qui décrit la chimie dans le volume entourant le filament, et
- un troisième qui évalue le changement de composition dû au transfert de masse dans les deux régions

Conformément aux approximations établies dans le cadre de ce modèle quasi-homogène, les équations gouvernant les concentrations d'espèces s'écrivent :

$$\frac{dc_s^d}{dt} = W_s^d + R_s^d$$

Équation 3-4

Et

$$\frac{dc_s^{pd}}{dt} = W_s^{pd} + R_s^{pd}$$

Équation 3-5

W^d et W^{pd} représentent le taux de productions des concentrations dans les zones de décharge et de post-décharge.

La seule différence entre les régions de décharge et de post-décharge est que le dépôt d'énergie a lieu seulement dans le filament de décharge. Ce dépôt dans le filament est décrit en utilisant une équation d'énergie électronique qui exprime l'équilibre entre l'énergie déposée dans la décharge et l'énergie consommée par des processus collisionnels. Cette équation s'écrit :

$$\frac{dn_e \varepsilon_e}{dt} = P_{el} - \sum_{collisions} \alpha_c^e v_c E_c^{th}$$

Équation 3-6

Où n_e est la densité d'électrons dans le filament de décharge, ε_e est l'énergie moyenne des électrons, P_{el} est la moyenne de la densité volumique de puissance déposée dans la décharge durant un pulse. La somme figurant dans le terme de droite de l'équation 3-5 représente l'énergie dissipée par les électrons dans les processus collisionnels. α_c^e , v_c et E_c^{th} représentent le coefficient stœchiométrique des électrons, le taux et l'énergie de seuil de la collision « c ». La moyenne de la densité volumique de puissance déposée dans la décharge est estimée à partir de la valeur d'énergie déposée durant un pulse. Celle-ci est déterminée à partir des caractéristiques courant-tension du pulse de la couronne et du nombre de streamers déterminé par imagerie rapide de la décharge. Le nombre de streamers est bien entendu très difficile à estimer dans le cas de la configuration Fil-Cylindre. Il est plus facile à estimer dans le cas de la configuration Multi-Pointes-Plan. Dans une précédente étude (Aggadi 2006), des mesures d'imagerie par caméra rapide montrent en effet que pour le système d'électrode de 300 pointes-plan,

le taux de branchement des streamers est relativement faible et il y a à peu près un streamer initié sur chaque pointe. Une estimation de la moyenne de la densité volumique de puissance déposée dans chaque streamer peut être effectuée en supposant que les streamers reçoivent une quantité équivalente d'énergie. Ceci mène à l'expression suivante pour le dépôt de densité de puissance :

$$P_{el} = \frac{E_{pulse}}{300} \frac{1}{\tau_{pulse} V_d} \quad \text{Équation 3-7}$$

Où E_{pulse} et τ_{pulse} sont respectivement l'énergie déposée durant un pulse et la durée du pulse.

L'imagerie par caméra rapide (Aggadi 2006), montre qu'un filament couvre tout le gap inter-électrodes de 10 mm, et à un diamètre de 100 μm . Le volume de post-décharge est évalué en soustrayant le volume de la cellule du volume de décharge.

A partir d'une loi de dépôt de puissance où la densité de puissance P_{el} estimée par l'Equation 3-6 est dissipée sur la durée d'un pulse (70 ns) au début de chaque période (toutes les 10 - 30 ms, selon la fréquence de la décharge), les équations de conservation des espèces et de l'énergie des électrons sont intégrées dans le temps sur une durée qui correspond au temps de séjour du gaz dans la cellule de décharge. Au cours de cette intégration, la température du gaz est fixée à 300 K. La résolution des équations fournit la variation dans le temps de la température électronique et des concentrations d'espèces chimiques prises en compte dans les modèles chimiques à l'intérieur de la zone de décharge filamentaire et dans le volume hors décharge.

3.4.1.2 Modèle chimique

Le même modèle cinétique a été utilisé pour décrire les régions de décharge et de post-décharge. Ce modèle est une compilation de trois groupes de réaction :

- Un modèle chimique de l'air sec où l'on considère une cinétique dans le système N/O,

- Un modèle chimique de l'air humide où l'on considère une cinétique dans le système N/O/H, et
- un modèle chimique du mélange air-acétylène où l'acétylène est en faible concentration et où l'on considère une cinétique dans le système N/O/H/C.

3.4.1.2.1 Modèle chimique de l'air sec et humide N/O/H

La décharge couronne est générée dans un mélange gazeux où l'oxygène et l'azote moléculaires sont les espèces majoritaires, le modèle développé ici comprend une première série de réactions basées sur les modèles de décharge d'air publiés dans les références suivantes : (Kossyi 1992 ; Capitelli 2000; Eichwald 2002). Ce modèle prend en compte 29 espèces incluant les états fondamentaux et stationnaires des atomes et des molécules d'oxygène et d'azote, $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$, $O(^3P)$, $O(^1D)$, $N(^2S)$ et $N(^2D)$, l'ozone, les oxydes d'azote (N_2O , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5), les ions atomiques et moléculaires N^+ , N_2^+ , N_4^+ , O^+ , O_2^+ , O_4^+ , O^- , O_2^- , NO^+ , NO_2^+ , et les électrons. Nous avons aussi pris en compte la cinétique vibrationnelle de N_2 sur les huit premiers niveaux de vibration (Capitelli 2000). Le but principal était ici d'évaluer la dissipation de l'énergie des électrons par excitation vibrationnelle de l'azote qui représente le canal principal de dissipation d'énergie dans les décharges d'air à la pression atmosphérique.

Dans un deuxième temps, nous avons utilisé un schéma de réaction décrivant la chimie de décharge d'air humide proposé par (Herron 2001; Atkinson 2003) pour étendre le modèle chimique du système N/O au système N/O/H. Cela nous permet de prendre en compte les processus majeurs impliquant l'eau, les radicaux hydroxyles (OH), hydroperoxydes (HO_2 et H_2O_2) et les ions hydronium incorporant jusqu'à 7 molécules d'eau. (Sieck 2000).

3.4.1.2.2 Modèle chimique de l'acétylène et l'air N/O/H/C

Le dernier groupe de réactions traite la conversion cinétique de C_2H_2 . Le modèle utilisé repose sur plusieurs approximations liées à la spécificité des conditions de décharge

utilisées dans ce travail. Tenir compte de toutes les espèces possibles du système N/O/H/C est presque impossible. Le schéma cinétique que nous avons proposé s'appuie sur deux grandes approximations qui se justifient dans les conditions de décharge investiguée ici :

- La première consiste à négliger la dissociation par impact d'électron de l'acétylène par rapport à d'autres processus impliquant cette espèce. La concentration d'acétylène est en effet très faible et les collisions électron-acétylène sont rares par rapport aux collisions électron-azote ou électron-oxygène. La cinétique des électrons est donc principalement gouvernée par les processus impliquant l'azote et l'oxygène. De même, les électrons qui ne sont présents que pendant le pulse de courant (150 - 200 ns) interviennent moins dans la cinétique de l'acétylène que certaines espèces actives présentant une forte réactivité vis-à-vis de l'acétylène et une durée de vie plus importantes que celle des électrons. La conversion de l'acétylène est donc décrite en ne considérant que l'interaction avec les seules espèces neutres.
- La seconde approximation considère que les atomes d'azote n'interviennent pas dans la cinétique de l'acétylène. Les constantes cinétiques des processus entre les atomes d'azote et les différents hydrocarbures sont en effet faibles et en tout cas bien plus faibles que celles des réactions entre les atomes d'oxygène et ces mêmes hydrocarbures. En outre, la densité d'azote atomique est inférieure d'un ordre de grandeur à celle de l'oxygène atomique dans les décharges étudiées (Aggadi 2006).

Le schéma cinétique que nous proposons ici a été construit de manière progressive en adoptant la démarche suivante. Dans un premier temps, nous avons utilisé le modèle d'air humide discuté dans la section précédente pour estimer les densités des différentes espèces actives de la décharge. Connaissant ces espèces actives à longue durée de vie, O, N, OH, O₃ et N₂^{*}, nous avons mené une étude bibliographique pour identifier les réactions que peuvent avoir ces espèces sur l'acétylène. Nous avons constaté que les processus les plus significatifs reportés dans la littérature mettent en jeu essentiellement l'oxygène atomique et le radical OH. Comme évoqué précédemment, les atomes d'azote semblent peu réactifs et l'ozone non réactif vis-à-

vis des hydrocarbures en phase gazeuse. Nous avons ainsi construit un premier groupe de réactions menant à une liste de 5 espèces primaires qui sont le CHCO, le CH₂CO, le CO, le CH₂O et le C₂H₃. Nous avons ensuite conduit le même type de recherche bibliographique sur les réactions entre les radicaux générés dans la décharge et ces espèces primaires. La procédure a été itérée jusqu'à avoir des canaux chimiques aboutissant à des espèces stables pour toutes les espèces générées.

Le mode de construction résumé ci-dessus s'est appuyé sur une littérature très large (Avery 1968; Breen 1970; Gaedtke 1973; Fujimoto 1982; Tsang 1986; Cvetanovic 1987; Frank 1988; Chen 1990; Baulch 1992; Dombrowsky 1992; Alvarez 1994; Atkinson; Dorai 2000; Dorai 2002; Osborn 2003) (Gentile 1995) ainsi que des compilations de base de données (2007).

Les espèces carbonées impliquées dans le modèle peuvent être classées en deux grandes catégories : Les espèces stables et les intermédiaires instables.

- Les espèces stables comprennent CH₄ (méthane), C₂H₂ (acétylène), C₂H₄ (éthylène), CO (monoxyde de carbone), CO₂ (dioxyde de carbone), CH₃OH (méthanol), CH₂O (formaldéhyde), HOCH₂CH₂OH (éthanediol), CH₂CO (cétène), oxirane, CH₃CHO (acétaldéhyde), CH₃COOH (acide acétique) et CH₃COOOH (acide péracétique),
- Les espèces intermédiaires instables sont CH₂, CH₃, C₂H₃, CHO, CHCO, CHOCHO, COCHO, CH₂OH, CH₃O, CH₃O₂, oxyranil, CH₂CHO, CH₂CO et CH₃COOO

Un problème particulier est posé par la molécule de kétène (CH₂=CO) produit à priori stable dans des conditions normales mais qui, dans une décharge, peut réagir avec les électrons selon des processus à bas seuil qui peuvent donc être assez rapides. Il est en effet bien établi que la molécule de kétène peut subir une photodissociation lorsqu'elle est soumise à une radiation de longueur d'onde inférieure à 193 nm (Chen 1990) (Fujimoto 1982) (Avery 1968). Nous avons donc introduit la possibilité d'une dissociation par impact d'électron de cette molécule. Nous avons supposé que la réaction entre kétène et électron mène à la formation de CO et CH₂. Nous avons supposé un processus avec un seuil de 3,5 eV compatible avec l'énergie minimale du rayonnement nécessaire à la photodissociation du kétène. Nous avons supposé qu'au-delà du seuil

d'énergie, la section efficace était constante et valait 28 \AA^2 (Chen 1990). Notons, que le cétène peut également réagir de manière efficace avec l'oxygène atomique généré dans la décharge. Nous reviendrons un peu plus loin sur la sensibilité des résultats du modèle à cette réaction avec les électrons.

Les différentes voies d'oxydation de l'acétylène dans le modèle cinétique mis au point dans ce travail sont schématisées Figure 3-10. Le détail du modèle cinétique qui implique 86 espèces participant à 421 réactions est donné en annexe.

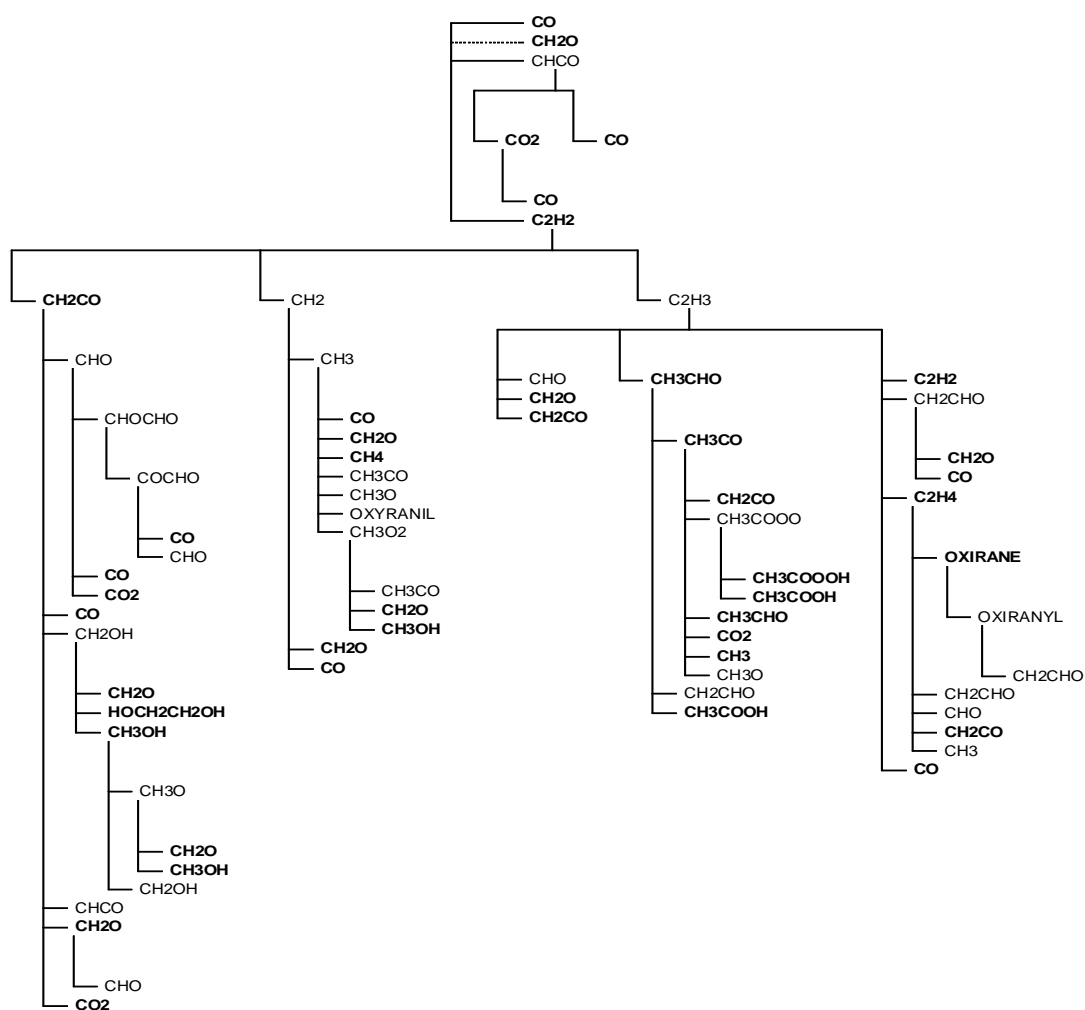


Figure 3-10 Chemins réactionnels de l'oxydation de l'acétylène.

3.4.2 Résultats

Nous allons présenter dans cette section les profils de concentration des principales espèces oxydantes et espèces stables issues de l'oxydation de l'acétylène dans la zone de décharge durant une impulsion. Une étude sur les vitesses des réactions impliquant les espèces actives vis-à-vis de l'acétylène et ses intermédiaires sera également discutée. On représentera également l'évolution de l'acétylène et des produits d'oxydation sur une durée égale au temps de séjour dans la cellule de décharge. On terminera par une comparaison des résultats expérimentaux et numériques.

Les paramètres physiques utilisés pour réaliser la simulation dans les conditions opératoires réalisées dans le paragraphe 3.2 sont regroupées dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4 Conditions physiques utilisées dans la simulation numérique

Pression (Pa)	101325
Température du gaz (K)	300
Énergie pulse (mJ)	30
N ₂ (%)	95
O ₂ (%)	5
C ₂ H ₂ (ppm)	500
Fréquence de répétition du pulse (Hz)	40
Période entre deux pulses (ms)	25
Temps de séjour dans le réacteur MPP correspondant à un débit de 100 sccm (s)	17
Énergie spécifique (J.L ⁻¹)	360

3.4.2.1 Calcul des densités d'espèces dans un filament durant une période

Nous allons dans cette partie faire le bilan des principales espèces oxydantes et carbonées qui vont être générées dans un filament de décharge air-acétylène.

La Figure 3-11 représente l'évolution de la densité des principales espèces actives dans un filament en fonction du temps dans les conditions opératoires citées ci-dessus. Le temps de $2,5 \cdot 10^7$ ns, soit 25 ms représente une période qui comprend :

- La durée du pulse de 0 à 50 ns,
- La durée de la post-décharge de 50 ns à 25 ms

Durant 50 ns, lorsque la décharge est activée, la densité des atomes d'oxygène et des radicaux hydroxyles augmente pour atteindre des valeurs respectives de l'ordre 10^{17} et 10^{13} cm^{-3} . Quant à la densité des électrons, elle reste constante à une valeur de $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ pendant toute la durée du pulse. L'ozone reste également à un niveau de concentration quasi-constant et qui est de l'ordre de 10^{15} cm^{-3} pour le pulse que nous avons choisi de présenter ici. On constate clairement que c'est l'oxygène atomique qui constitue l'espèce active majoritaire. Il représente en effet 10 % de l'oxygène moléculaire initialement présent dans le gaz de charge.

A l'arrêt du pulse de décharge la densité des électrons chutent en perdant trois ordres de grandeur en 10 ns. Les radicaux OH continuent à augmenter pour atteindre 10^{15} cm^{-3} , valeur bien en dessous de la densité des atomes d'oxygène, au bout de 20-30 μs . L'oxygène atomique diminue légèrement et l'ozone commence à augmenter pour atteindre une valeur de 10^{16} cm^{-3} au bout de 100 μs .

A partir d'un temps caractéristique de l'ordre de quelques dizaines de μs on assiste à une forte consommation des atomes d'oxygène et des radicaux OH dont les densités diminuent très fortement. Concernant l'ozone, sa densité diminue à partir d'un temps de l'ordre de quelques millisecondes. Cette décroissance est due au transfert de matière entre la zone du filament de décharge et le volume de post-décharge qui l'entoure. La variation de la densité d'ozone permet de se rendre compte des effets d'activation chimique à l'échelle du filament et de dilution par transfert de matière dans l'ensemble du réacteur.

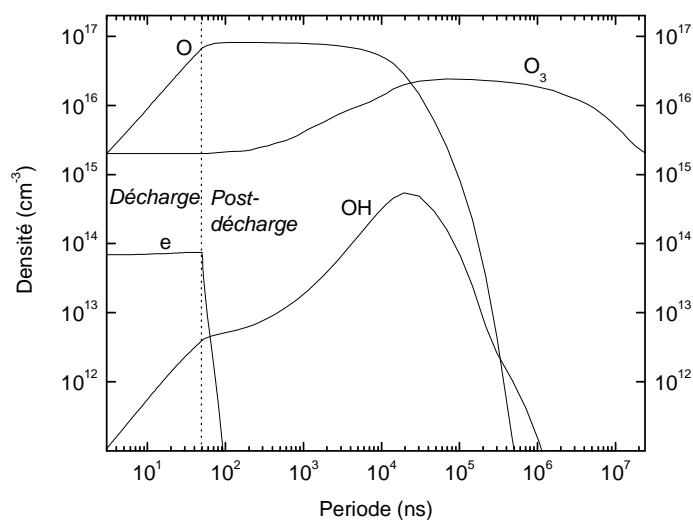


Figure 3-11 Évolution temporelle des espèces oxydantes et des électrons durant le pulse de décharge en post-décharge

L'azote atomique et les métastables de l'azote atomiques et moléculaires sont également des espèces actives. Pour avoir une idée sur les densités de ces espèces, la Figure 3-12 représente l'évolution de la densité de ces espèces dans un filament en fonction du temps.

La densité de l'azote atomique suit le même comportement que celui de l'oxygène atomique. Sa densité atteint des densités maximales de 10^{16} cm^{-3} . Concernant l'azote moléculaire métastable $\text{N}_2 (\text{A}^3\Sigma_u^+)$, l'allure de sa densité est quasiment identique à celle des électrons. Sa densité maximale est de $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et sa valeur chute après la fin de la décharge. Quant à l'azote métastable $\text{N} (^2\text{D})$, sa densité reste extrêmement faible en atteignant des valeurs maximales de 10^{12} cm^{-3} .

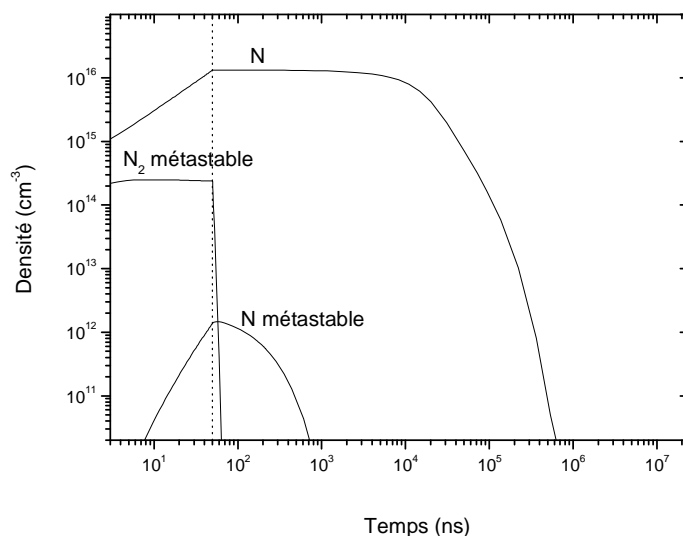


Figure 3-12 Évolution temporelle des espèces oxydantes et des électrons durant le pulse de décharge en post-décharge

La Figure 3-13 représente l'évolution de la densité en fonction du temps pour les espèces stables les plus abondantes produites par oxydation de l'acétylène.

La densité en acétylène reste quasiment constante à 10^{16} cm^{-3} pendant toute la durée du pulse de décharge et jusqu'à un temps de $1 \mu\text{s}$. Elle commence ensuite à diminuer pour atteindre, au bout de $10 \mu\text{s}$, une valeur minimale qui représente la moitié de la densité initiale. Elle ré-augmente ensuite pour reprendre une valeur quasiment égale à celle qu'elle avait au début du pulse. Comme dans le cas de l'ozone, la variation de densité de l'acétylène est gouvernée par les effets de dégradation au niveau du filament de décharge et de transfert de matière entre le filament de décharge et le volume de post-décharge qui l'entoure. A chaque pulse la réduction de la concentration d'acétylène reste relativement faible.

Les évolutions du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et du formaldéhyde suivent une tendance symétriquement opposée à celle de l'acétylène. En effet, dans un premier temps, leur densité augmente pour atteindre, à $10 \mu\text{s}$, des valeurs maximales respectives de $3 \cdot 10^{16}$, $4 \cdot 10^{15}$ et $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Puis, on observe une diminution de leur densité par l'effet de dilution dû au transfert de matière avec le volume de gaz entourant

le filament de décharge. Notons que les variations de la densité de cétène diffère de celle de CO, CO₂ et CH₂O lors de la phase de décharge où le cétène diminue fortement jusqu'à la fin du pulse, pour ensuite augmenter. Sa valeur de densité maximale atteinte à 1 ms est de $2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

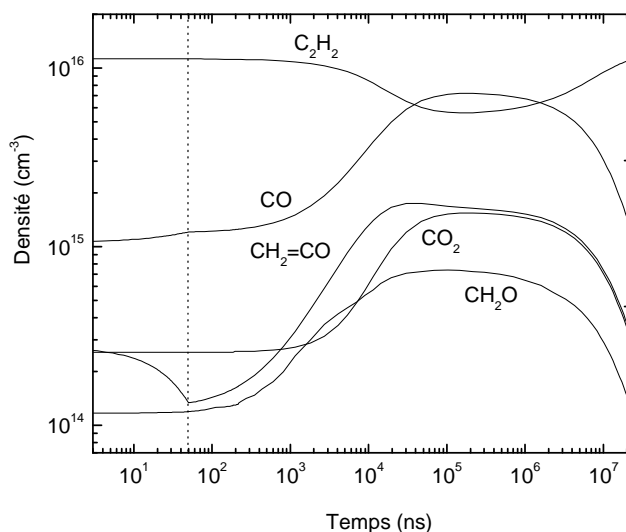


Figure 3-13 Évolution temporelle de l'acétylène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du cétène et du formaldéhyde

Pour conclure, les espèces oxydantes produites dans la décharge sont :

- L'oxygène atomique,
- Les radicaux hydroxyles, et
- L'ozone.

Lorsque l'on regarde les produits stables issus de l'oxydation de l'acétylène, seuls les composés suivants sont majoritaires :

- Le monoxyde de carbone,
- Le dioxyde de carbone,
- Le formaldéhyde, et
- Le cétène

3.4.2.2 Analyse des chemins réactionnels prédominants

Après avoir répertoriées les principales espèces présentes dans la décharge, nous allons recenser les réactions prédominantes permettant la formation de ces espèces actives, ainsi que l'oxydation de l'acétylène, des composés intermédiaires de cette oxydation et des composés stables.

La Figure 3-14 montre l'évolution des vitesses de réaction de formation de l'ozone en fonction du temps. On constate que la formation de l'ozone est due principalement à l'action de l'atome d'oxygène sur les molécules d'oxygène. L'allure des courbes de variation des vitesses de réactions en fonction du temps est similaire à celle de la densité d'oxygène (cf. section 3.4.2.1). Les vitesses de réaction sont de l'ordre de $10^{21} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la réaction de O sur N_2 et de $10^{20} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la réaction de O sur O_2 .

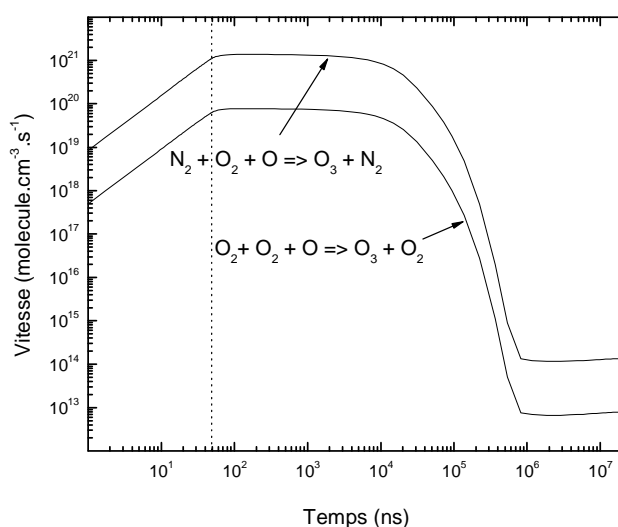


Figure 3-14 Évolution des vitesses de réaction de production d'ozone en fonction du temps

La Figure 3-15 montre que ce sont les réactions de production d'ozone et de recombinaison homogène à trois corps qui constituent, à parts presque égales, les processus de pertes dominants de l'oxygène atomique. Les vitesses de réaction de l'oxygène avec l'acétylène ne représentent que 10 % de cette perte.

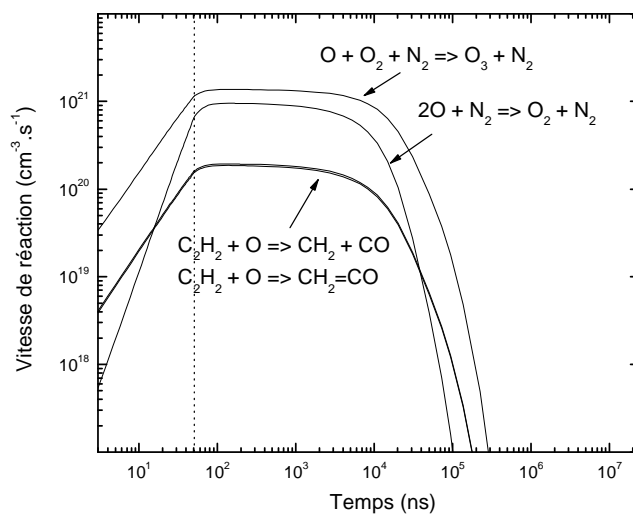


Figure 3-15 Évolution temporelle des vitesses de réaction des espèces oxydantes et des électrons durant le pulse de décharge en post-décharge

La Figure 3-16 montre l'évolution des taux de production des radicaux hydroxyles en fonction du temps. La formation des OH provient essentiellement de la réaction de l'ozone avec l'hydrogène atomique. La Figure 3-16 montre qu'une production importante de OH a lieu pendant le pulse de décharge par réaction d'un métastable d'oxygène sur l'eau. La contribution de ce canal dans la production globale de OH reste cependant faible car elle a lieu sur des temps très courts correspondant à la durée du pulse.

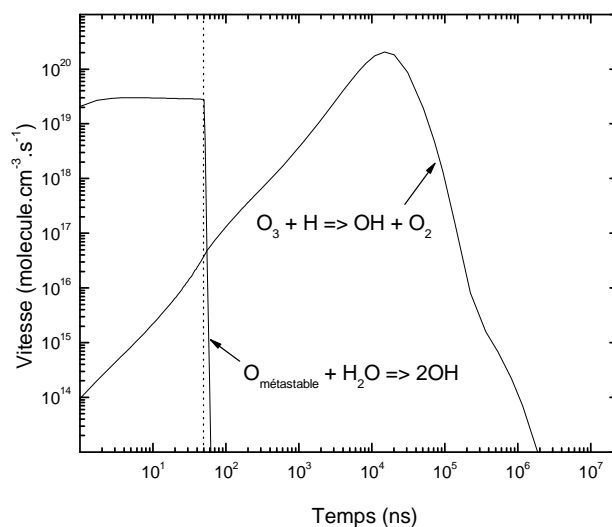


Figure 3-16 Évolution des vitesses de réaction de production des radicaux hydroxyles en fonction du temps

La Figure 3-17 montre l'évolution des taux de consommation des radicaux hydroxyles en fonction du temps. Le radical hydroxyle est en effet consommé de manière quantitative par réaction avec l'oxygène et l'azote atomiques. Il est important de noter ici que la concentration de OH n'est pas affectée par la présence d'acétylène.

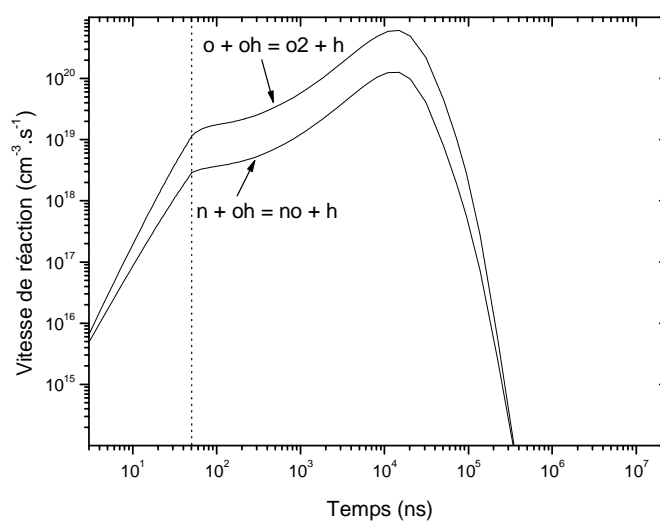


Figure 3-17 Évolution des vitesses de réaction de consommation des radicaux hydroxyles en fonction du temps

Le Tableau 3-5 récapitule les principales réactions de formation des espèces actives dans la décharge d'air-acétylène.

Tableau 3-5 Principales espèces oxydantes produites dans la décharge d'air-acétylène

Réaction	Energie de seuil (eV)	K_{300K} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	
$e + O_2 \rightarrow e + O + O$	4,2	-	Réaction 1
$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	-	$6,9 \cdot 10^{-34} [O_2]$	Réaction 2
$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$	-	$6,2 \cdot 10^{-34} [N_2]$	Réaction 3
$2O + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$		$3,0 \cdot 10^{-34} [N_2]$	Réaction 4
$O + OH \rightarrow O_2 + H$		$3,3 \cdot 10^{-11}$	Réaction 5
$N + OH \rightarrow NO + H$		$4,7 \cdot 10^{-11}$	Réaction 6
$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	-	$2,2 \cdot 10^{-11}$	Réaction 7

La Figure 3-18 montre l'évolution des vitesses de réaction d'oxydation de l'acétylène par les atomes d'oxygène et des radicaux hydroxyles en fonction du temps. L'oxydation de l'acétylène est gouvernée principalement par l'action de l'oxygène atomique. Elle aboutit à la formation du cétène, du monoxyde de carbone et du radical méthyle. L'oxydation de l'acétylène par le radical hydroxyle est également représentée à titre de comparaison. Comme nous pouvons le constater dans un premier temps, l'allure des vitesses de réactions suivent parfaitement celles des densités de O et OH en fonction du temps. Les vitesses de réaction sont de l'ordre de $10^{20} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les réactions de l'acétylène avec l'oxygène atomique et de $10^{18} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les réactions de l'acétylène

avec OH. Ainsi, l'action des radicaux OH sur la destruction de l'acétylène ne représente que 5 % par rapport à son oxydation par O.

Afin de tester la validité de l'hypothèse d'une interaction négligeable entre les électrons et l'acétylène, nous avons estimé la constante de dissociation de l'acétylène à partir des données de section efficace publiées dans (Brooks 1999) pour une température des électrons de 3eV. La valeur de constante de dissociation que nous avons ainsi obtenue est de $8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. En utilisant la valeur de densité des électrons calculée pendant un pulse, soit 10^{13} cm^{-3} , nous avons estimé pour 1000 ppm d'acétylène une vitesse de dissociation par impact d'électron de l'ordre de $10^{20} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Même si cette valeur est tout à fait comparable à la vitesse de réaction de l'acétylène avec l'oxygène atomique, la quantité de C_2H_2 consommé par ce processus qui ne dure finalement que pendant les 70 ns du pulse est bien inférieure à la quantité de C_2H_2 consommée par le processus d'oxydation par O atomique qui dure lui pendant plus de 100 μs . Nous pouvons donc conclure que négliger l'interaction électron acétylène dans le bilan de l'acétylène est tout à fait justifié.

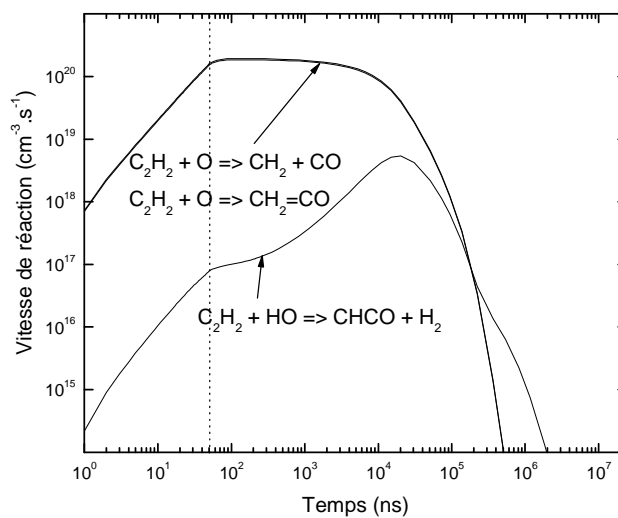


Figure 3-18 Évolution des vitesses de réaction de consommation de l'acétylène par les atomes d'oxygène et des radicaux hydroxyles en fonction du temps

La Figure 3-19 montre l'évolution des vitesses des principales réactions de production du monoxyde de carbone en fonction du temps. Nous pouvons constater que la formation du monoxyde de carbone est due à l'action des électrons sur le cétène et la réaction de l'oxygène atomique avec l'acétylène et le méthylène. L'allure des vitesses de réactions suivent toujours des densités des espèces actives correspondantes. Les vitesses de réaction sont de l'ordre de $10^{22} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la réaction du cétène donnant CO et de $10^{20} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les réactions produisant le monoxyde de carbone à partir de l'acétylène et du cétène. Le canal majoritaire de production du CO, produit principal de l'oxydation de l'acétylène sous décharge couronne pulsée, est l'oxydation directe de l'acétylène et du radical méthyle par l'oxygène atomique. La contribution de la réaction de dissociation du cétène par les électrons que nous avons introduits dans le modèle ne représenterait que 10 % de la production intégrée de CO.

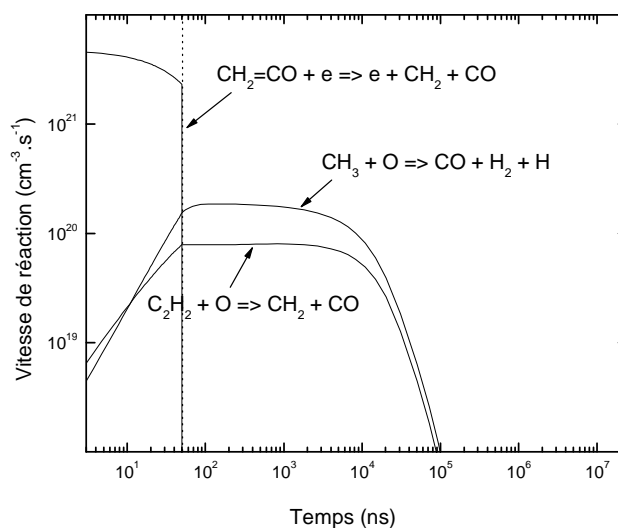


Figure 3-19 Évolution des principales vitesses de réaction de production du monoxyde de carbone en fonction du temps

La Figure 3-20 montre l'évolution des principales vitesses de réaction de production du dioxyde de carbone en fonction du temps. La formation du dioxyde de carbone est due principalement à l'action de l'oxygène atomique sur le cétène. A titre de comparaison, la vitesse de réaction de $\text{CH}_2=\text{CO}$ avec O est 100 fois plus rapide que celle de CO avec O.

En effet, les vitesses de réaction sont, respectivement, de l'ordre de $10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ et de $10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

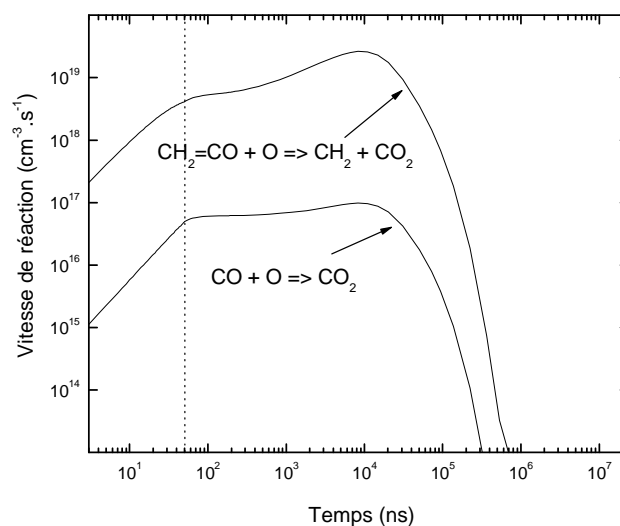


Figure 3-20 Évolution des principales vitesses de réaction de production du dioxyde de carbone en fonction du temps

La Figure 3-21 montre l'évolution des principales vitesses de réaction de production du formaldéhyde en fonction du temps. D'après cette courbe, le formaldéhyde est formé à partir de trois réactions : celles de l'hydroxyde de méthylène avec les molécules d'oxygène et atomes d'oxygène et celle entre le cétène et le radical hydroxyle. Les vitesses de réaction des trois réactions citées ci-dessus sont, respectivement, égales à $10^{19} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $10^{18} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ et $10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

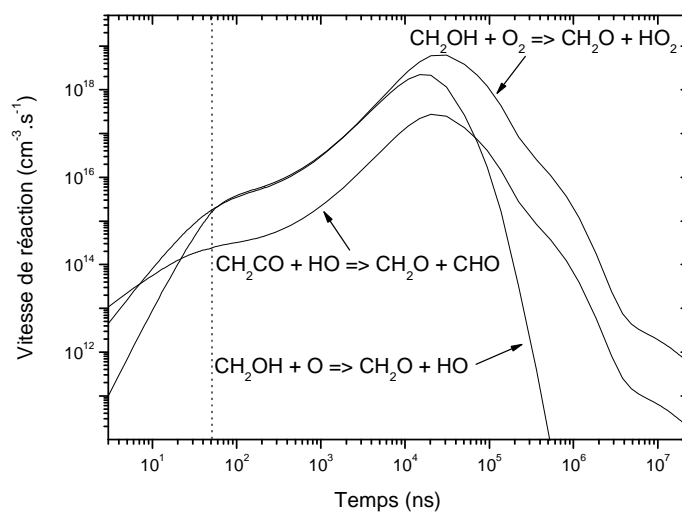


Figure 3-21 Évolution des principales vitesses de réaction de production du formaldéhyde en fonction du temps

Le Tableau 3-6 récapitule les principales réactions d'oxydation de l'acétylène ainsi que la formation des espèces majoritaires.

Tableau 3-6 Principales espèces carbonées stables prenant place dans la décharge d'air-acétylène

Reaction	Energy de seuil (eV)	K_{300K} ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	
$C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 = C = O$	-	$2.2 \cdot 10^{-13}$	Réaction 8
$C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 + CO$	-	$2.1 \cdot 10^{-13}$	Réaction 9
$CH_2 = CO + O \rightarrow CH_2 + CO_2$	-	$3.8 \cdot 10^{-12}$	Réaction 10
$CH_2 = CO + OH \rightarrow CH_2OH + CO$	-	$9.0 \cdot 10^{-12}$	Réaction 11
$CH_2OH + O \rightarrow CH_2O + HO$	-	$1.5 \cdot 10^{-10}$	Réaction 12
$CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$	-	$9.6 \cdot 10^{-12}$	Réaction 13
$CH_3 + O \rightarrow CO + H_2 + H$	-	$5.7 \cdot 10^{-11}$	Réaction 14
$e + CH_2 = CO \rightarrow e + CH_2 + CO$	3,5	-	Réaction 15

3.4.2.3 Calcul des concentrations globales des espèces majoritaires durant le temps de résidence dans le réacteur

Nous avons étudié dans les parties précédentes l'évolution des concentrations de l'acétylène et des composés issus de son oxydation dans un filament durant une période. Le but de ce paragraphe est d'étudier cette fois-ci l'évolution de ces espèces durant la durée de tout le séjour dans le volume de la cellule de décharge.

La Figure 3-22 montre la moyenne sur l'ensemble du réacteur de la concentration en acétylène en fonction du temps de résidence pour une énergie de pulse de 30 mJ et une fréquence de répétition de 40 Hz. La concentration en acétylène diminue exponentiellement de 1000 ppm à 300 ppm quand le temps de résidence augmente de 0 à

17 s. La concentration des produits d'oxydation de l'acétylène en fonction du temps de résidence est également représentée sur le graphique. Le temps de résidence de 17 s a été calculé à partir du débit de gaz total et du volume de réacteur. On rappelle que les principales espèces issues de l'oxydation de l'acétylène sont CO, CO₂, le cétène (CH₂CO) et le formaldéhyde (CH₂O). Les concentrations de CO et CO₂ augmentent quasi linéairement jusqu'à 485 ppmc et 115 ppmc respectivement, lorsque le temps de résidence varie de 0 à 17 s.

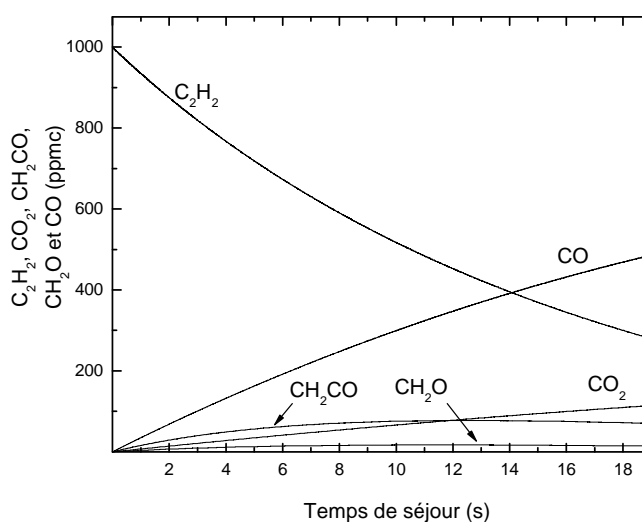


Figure 3-22 Variations temporelle des moyennes sur l'ensemble du réacteur des fractions molaires d'acétylène et des principaux produits résultant de sa conversion

Nous observons des variations de tendances différentes pour les concentrations de CH₂O, CH₂CO. Les deux augmentent jusqu'à 15 s et commencent à diminuer au delà de ce temps en atteignant respectivement 15 et 35 ppmc. Le bilan carbone des produits en sortie de décharge montre que CO et CO₂ représentent 90% des produits de conversion de l'acétylène. 10 % de l'acétylène converti l'est sous forme de formaldéhyde et de cétène.

3.4.2.4 Etude de la variation de la concentration d'ozone en fonction de la concentration cumulée d'oxygène atomique dans le volume du réacteur MPP

L'objectif de ce paragraphe est de montrer le lien entre la diminution de la concentration d'ozone en présence d'acétylène en sortie de cellule de décharge et la réactivité de l'acétylène avec l'oxygène atomique. Notre objectif est de déterminer les situations dans lesquelles nous pouvons utiliser l'ozone comme « traceur » d'oxygène atomique.

Il faut se rappeler que l'ozone est produit par les réactions entre l'oxygène atomique et l'oxygène moléculaire en présence d'un troisième corps « M », i.e. l'azote et l'oxygène moléculaire : $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$.

Dans la section 3.4.2.1 nous avons montré que l'oxygène atomique est produit à chaque pulse de décharge. Cet oxygène est ensuite consommé sur des temps de l'ordre de quelques centaines de microsecondes par les réactions de recombinaison et de production d' O_3 . L'ozone ainsi produit s'accumule de pulse en pulse dans la décharge. Cet ozone ne peut donc être uniquement l'image de la concentration de O pendant le pulse, mais plutôt de l'intégrale de cette concentration sur la totalité du temps de séjour des effluents dans le réacteur. Si nous pouvons espérer une corrélation, cette corrélation ne peut mettre en jeu que la concentration intégrée d'oxygène atomique. En effet, si on suppose pour simplifier que l'ozone s'accumule sans perte par réaction, sa concentration moyenne dans le réacteur s'écrit :

$$C_{O_3} = k t_p C_{total} \frac{V_{streamer}}{V_{total}} \frac{\int_t C_O dt}{t_p} t_s \quad \text{Équation 3-8}$$

$$C_{O_3} = k t_p C_{total} \frac{V_{streamer}}{V_{total}} C_{O_{cumulé}} \quad \text{Équation 3-9}$$

Où t_s est le temps de séjour, t_p est le temps d'une période, k est la constante de formation de l'ozone, C_{O_3} , et C_O et sont respectivement les concentrations en ozone et en

oxygène atomique. $C_{O_{cumulé}}$ est la concentration cumulée de l'oxygène sur le temps de séjour.

On constate donc que, en absence de réaction consommant l'ozone, on doit avoir une relation linéaire entre la concentration d' O_3 et la concentration d'oxygène atomique cumulée. Nous présenterons dans la suite l'influence de différents paramètres sur la corrélation entre ces deux espèces.

3.4.2.4.1 Etude de la corrélation entre la concentration d'ozone et la concentration d'oxygène atomique cumulé pour différentes énergies spécifiques

La Figure 3-23 montre la corrélation entre la concentration d'ozone et la concentration cumulée en oxygène atomique en fonction de l'énergie spécifique. Nous pouvons constater que la concentration en ozone augmente linéairement avec la concentration cumulée oxygène atomique. Ce résultat confirme que lorsque l'on opère à composition constante de gaz de charge, la variation de l'ozone est tout à fait représentative de la variation d'oxygène atomique cumulée. L'ozone peut dans cette situation être utilisé comme traceur de l'oxygène atomique. Par ailleurs, le résultat obtenu ici montre que l'essentiel de l'ozone produit lors du pulse s'accumule dans le réacteur. On peut enfin remarquer que la concentration cumulée d'oxygène atomique est proportionnelle à l'énergie spécifique. Ce résultat n'est pas étonnant dans la mesure où l'énergie spécifique est paramétrée en changeant le taux de répétition alors que l'énergie injectée, et par voie de conséquence la densité de puissance déposée, par pulse reste constante. Il en résulte qu'à chaque pulse on produit la même quantité d'oxygène atomique. La concentration cumulée d'oxygène atomique varie donc de manière proportionnelle avec le nombre de pulses subis par le gaz lors de son séjour dans le réacteur, donc la fréquence de pulse et l'énergie spécifique.

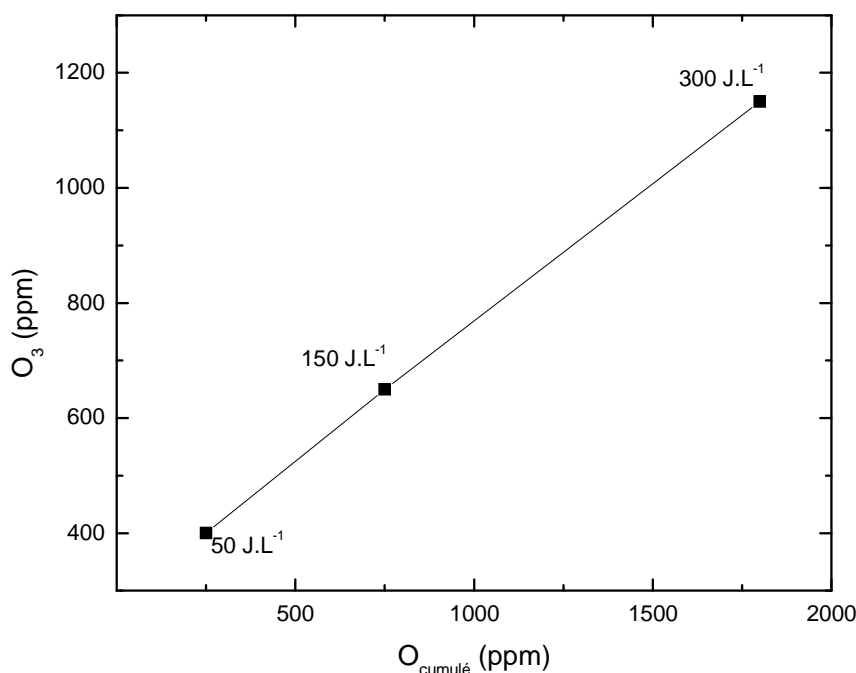


Figure 3-23 Variation de la concentration d’ozone en fonction de la concentration en oxygène atomique cumulé dans le volume du réacteur. Conditions : 5 % d’O₂ et 1000 ppmc de C₂H₂

3.4.2.4.2 Etude de la corrélation entre la concentration d’ozone et la concentration d’oxygène atomique pour différentes concentrations d’acétylène

La Figure 3-24 montre la corrélation entre la concentration d’ozone et la concentration cumulée d’oxygène atomique obtenues en faisant varier la concentration d’acétylène dans le gaz de charge. Nous constatons que cette corrélation est non linéaire. En effet la concentration d’ozone diminue beaucoup plus rapidement que la concentration cumulée d’oxygène atomique quand on augmente la concentration d’acétylène.

Nous avons mentionné dans le paragraphe 3.4.2.2 que l’acétylène réagit principalement avec l’oxygène atomique et de façon plus faible avec l’ozone, i.e., constante de vitesse très faible de $10^{-20} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. A priori l’introduction d’acétylène devrait d’abord affecter la

concentration d'oxygène atomique. Une éventuelle perte d'ozone en présence d'acétylène ne peut avoir lieu qu'à travers la diminution d'oxygène atomique. Dans ce cas la diminution relative d'ozone doit être du même ordre que la diminution d'oxygène atomique cumulé. Or ce n'est pas ce que l'on observe. La forte diminution d'ozone doit donc avoir d'autres origines.

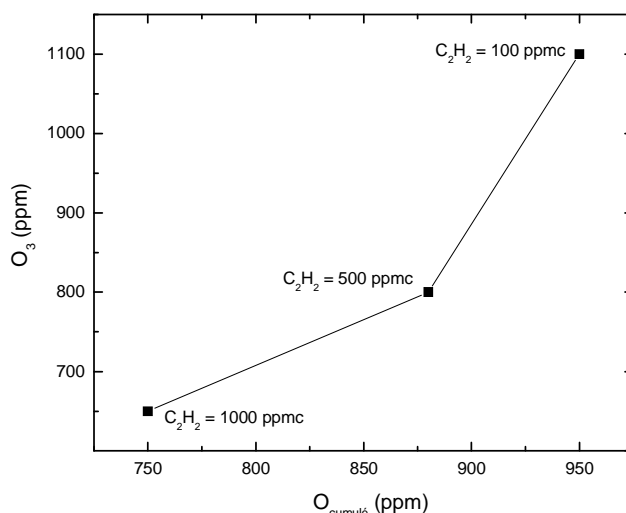


Figure 3-24 Variation de la concentration d'ozone en fonction de la concentration en oxygène atomique cumulé dans le volume du réacteur. Conditions : 5 % d' O_2 et $150 J.L^{-1}$

Pour connaître les principales espèces réagissant avec l'ozone, nous avons étudié les processus dominants de sa consommation. La Figure 3-25 présente la variation des vitesses de consommation de l'ozone en fonction du temps durant un pulse. On note que les principales voies de consommation de l'ozone sont sa réaction avec l'oxygène atomique mais également avec le monoxyde d'azote. On s'aperçoit que lorsque l'on augmente la quantité d'acétylène dans le gaz de charge, i.e. de 100 à 1000 ppmc, la quantité d'ozone consommée par réaction avec le monoxyde d'azote augmente d'un facteur 3, alors que la quantité d'ozone consommée par réaction avec l'oxygène atomique diminue d'un facteur 2. Le résultat est que l'on observe une augmentation nette de la quantité d'ozone consommée par pulse lorsque l'on introduit de l'acétylène. Comme le taux de production d'ozone n'est quasiment pas affecté par l'acétylène, nous

observons au final une diminution d’ozone plus importante que la diminution d’oxygène atomique.

Pour conclure nous pouvons dire que l’introduction de l’acétylène mène à la formation de NO qui réagit de manière importante avec l’ozone et diminue la quantité d’ozone qui s’accumule à chaque pulse. La concentration d’ozone diminue de manière plus importante que la concentration de son précurseur, l’oxygène atomique cumulé. Il en résulte que nous ne pouvons pas utiliser, dans cette situation, l’ozone comme traceur de l’oxygène.

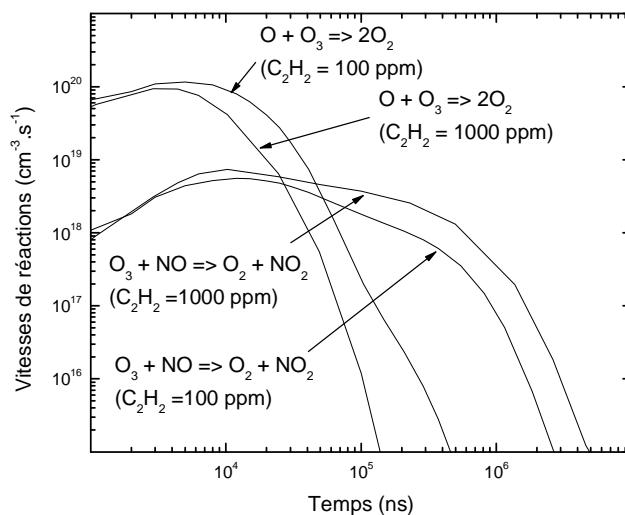


Figure 3-25 Variation des vitesses de consommation de l’ozone en fonction du temps durant un pulse

3.4.2.4.3 Etude de la corrélation entre la concentration d’ozone et la concentration cumulée d’oxygène atomique pour différentes teneurs en oxygène

La Figure 3-26 montre la corrélation entre la concentration d’ozone et la concentration cumulée d’oxygène atomique obtenue en faisant varier la teneur en oxygène dans le gaz de charge. Nous constatons que l’on a bien une augmentation de la concentration en ozone avec la concentration cumulée d’oxygène atomique. Cette augmentation est en outre quasiment linéaire. Il apparaît donc que, comme dans le cas des corrélations

mettant en jeu des variations en fonction de l'énergie spécifique, les variations de densité d'ozone peuvent être considérées comme représentatives des variations de la densité cumulée d'oxygène atomique quand on fait varier la concentration d'oxygène dans le gaz de charge.

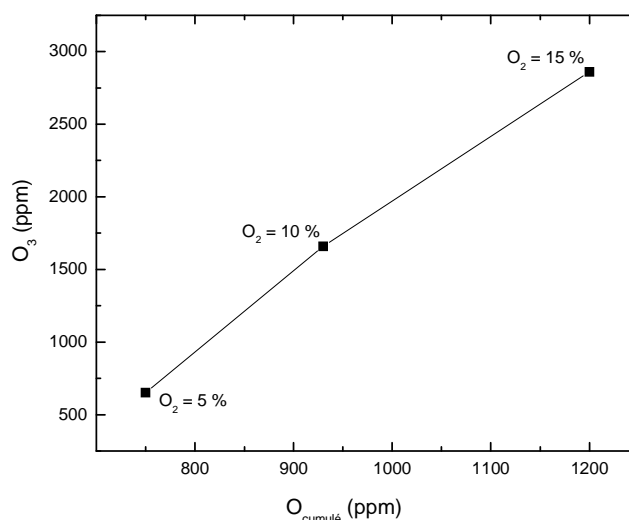


Figure 3-26 Variation de la concentration d'ozone en fonction de la concentration en oxygène atomique cumulé dans le volume du réacteur. Conditions : 150 J.L⁻¹ et 1000 ppmc de C₂H₂

3.4.2.5 Comparaison des résultats expérimentaux et numériques

3.4.2.5.1 Calcul du taux résiduel d'acétylène et des sous-produits majoritaires en fonction de l'énergie spécifique

La Figure 3-27 présente la comparaison entre les résultats expérimentaux présentés section 3.2 et ceux du modèle en termes de variation du taux résiduel d'acétylène en sortie de réacteur en fonction de l'énergie spécifique. Les simulations conduisent à une variation exponentielle du taux résiduel en fonction de l'énergie spécifique. Ces variations calculées sont en excellent accord avec les mesures expérimentales dans la configuration Multi-Pointes-Plan. En effet, pour temps de séjour de 17 s et une énergie spécifique de 300 J.L⁻¹, le taux résiduel d'acétylène est de 20 % dans les deux cas.

L'écart relatif entre le coût énergétique mesurée (250 J.L^{-1}) et calculé (280 J.L^{-1}) est de l'ordre de 10 %. Il est important de noter à ce stade que le calcul analytique du β utilisant un modèle chimique simplifié et reprenant les 4 réactions génériques postulées par (Yan 2001), i.e. 260 J.L^{-1} , cf. section 3.2.1, est en très bon accord avec les résultats numériques et expérimentaux.

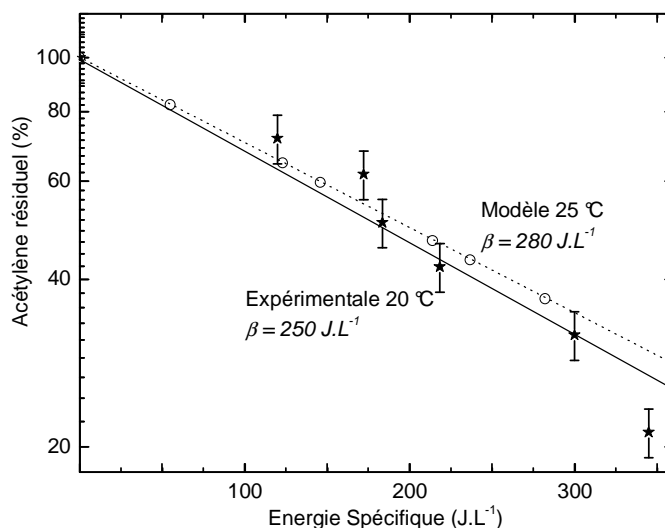


Figure 3-27 Variation du taux d'acétylène résiduel en fonction de l'énergie spécifique calculé à partir du modèle. Temps de séjour = 17 s, O_2 = 5%, acétylène = 1000 ppmc

La comparaison entre des évolutions des concentrations de CO et CO_2 en fonction de l'énergie spécifiques calculées par le modèle et mesurées expérimentalement sont présentées sur la Figure 3-28. On constate que les calculs et les mesures présentent un excellent accord sur l'évolution de la concentration de CO. Une différence appréciable est par contre observée sur l'évolution de CO_2 , puisque les calculs conduisent à une augmentation rapide suivie d'un quasi-saturation de la concentration de CO_2 produit dans la décharge, alors que les mesures montrent au contraire que CO_2 augmente de manière linéaire avec l'énergie spécifique. Notons que les variations de la concentration de CO_2 en fonction de l'énergie spécifique obtenue par le calcul est similaire à celle mesurée dans une cellule en configuration fil-cylindre.

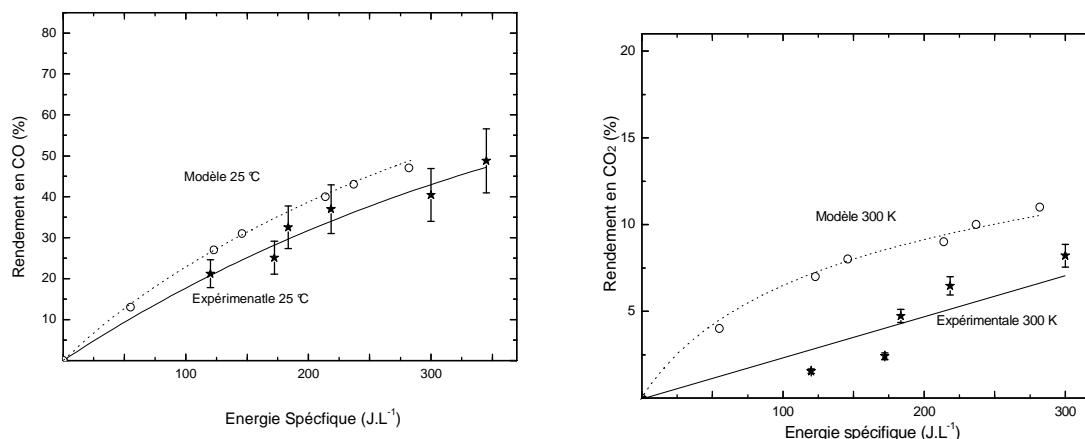


Figure 3-28 Variation du rendement en CO et CO₂ en fonction de l'énergie spécifique calculé à partir du modèle. Temps de séjour = 17 s, O₂ = 5%, acétylène = 1000 ppmc

3.4.2.5.2 Comparaison des concentrations mesures et calculées d'ozone dans la configuration Multi-Pointes-Plan

Le Tableau 3-7 donne les valeurs calculées et mesurées de la concentration d'ozone en fonction de la concentration en oxygène. Ces mesures expérimentales et les calculs ont été réalisées dans un mélange avec de l'acétylène.

L'étude numérique prévoit une variation d'un facteur 3, i.e., de 800 à 1800 ppm, de la concentration d'ozone quand la quantité d'oxygène dans le gaz de charge augmente de 5 à 15 %. Rappelons que les résultats de mesures discutés section 3.2.3 montrent que la concentration d'ozone augmente d'un facteur légèrement supérieur à 2 pour la même variation de la concentration d'oxygène moléculaire. On constate que mesures et calculs conduisent aux mêmes tendances d'un point de vue qualitatif. En particulier, les calculs prévoient une concentration d'ozone proportionnelle à la concentration d'oxygène moléculaire dans le gaz de charge. La différence, somme toute assez raisonnable lorsque l'on considère les différentes hypothèses sous-jacentes à notre modèle, peut provenir du fait que la mesure de l'ozone est effectuée à 10 cm en sortie de réacteur et que d'éventuelles réactions de surface sur les parois des canalisations métalliques peuvent

avoir lieu. La concentration d’ozone dans la zone de mesure serait alors inférieure à la valeur dans la cellule de décharge.

Tableau 3-7 Variation de la concentration en ozone en fonction de la concentration en oxygène. Énergie spécifique = 150 J.L⁻¹

	Mesures O ₃ (ppm)	Calcul O ₃ (ppm)
5 % O ₂	800 ± 40	650
10% O ₂	1300 ± 70	1650
15 % O ₂	1800 ± 90	1950

Une étude comparative a également été menée sur la variation de la concentration en ozone en fonction de l’énergie spécifique. Ainsi, le Tableau 3-8 donne les valeurs calculées et mesurées de la concentration d’ozone en fonction de l’énergie spécifique. De 50 J.L⁻¹ à 360 J.L⁻¹, la concentration d’ozone mesurée varie de 750 à 1300 ppm et les valeurs calculées par le modèle varient de 400 à 1150 ppm. Là encore nous avons des tendances très similaires avec une augmentation d’un facteur 2 pour les valeurs de concentration mesurées et d’un facteur 3 pour les valeurs de concentration calculées. Notons que les variations relatives mesurées restent toujours inférieures à celles estimées à partir du modèle.

Tableau 3-8 Variation de la concentration en ozone en fonction de l’énergie spécifique. O₂ = 5 %

	Mesures O ₃ (ppm)	Calcul O ₃ (ppm)
50 J.L ⁻¹	750 ± 40	400
150 J.L ⁻¹	800 ± 40	650
360 J.L ⁻¹	1300 ± 70	1150

La Figure 3-29 montre les résultats des mesures et des calculs de la concentration d’ozone en fonction de la concentration d’acétylène injectée, à une énergie spécifique de 200 J.L⁻¹. Sur une plage de 0 à 1000 ppmc d’acétylène, les valeurs mesurées de la concentration d’ozone varient de 1050 à 750 ppm. Les valeurs calculées pour cette

même concentration varient quant à elles de 1100 à 650 ppm. Nous avons donc un excellent accord entre modèle et expérience quant à l'effet de l'acétylène sur la concentration d'ozone.

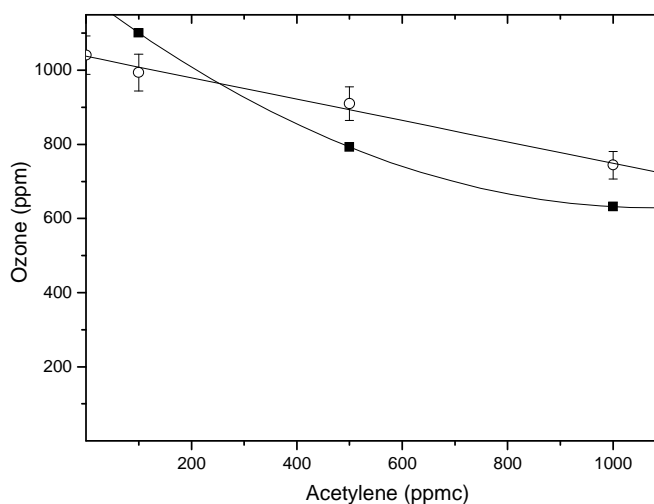


Figure 3-29 Variation de la concentration en ozone en fonction de la concentration en acétylène. Température 300 K, Débit = 100 sccm, $O_2 = 5\%$, Énergie spécifique = 150 J.L^{-1}

3.4.2.6 Conclusions sur les résultats du modèle

Pour conclure sur cette partie, nous pouvons dire que la principale voie d'élimination de l'acétylène est l'oxydation de celui-ci avec l'oxygène atomique. Les produits majoritaires issus de cette oxydation sont le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. D'autres intermédiaires stables sont également formés, i.e. le formaldéhyde et le cétène.

Une étude sur le rôle de la cinétique de la dissociation du cétène par impact d'électrons a également été effectuée. La participation de cette réaction dans la consommation du cétène et la production de CO représente à peine 10 % du bilan global.

Les résultats obtenus par le modèle et par l'expérience sont en bon accord sur les densités de C_2H_2 et CO. Une légère différence est constatée entre les résultats

numériques et expérimentaux sur la densité de CO_2 . Cette différence peut s'expliquer par l'existence d'autres canaux d'oxydation.

Nous avons également constaté que le modèle numérique donne des valeurs du coût énergétique β d'élimination de l'acétylène en accord avec celles déduites de l'expérience et du modèle générique de Yan.

Quant à l'ozone, sa concentration est assez bien prédite par le modèle. Une analyse des résultats cinétiques montre que les variations de la concentration d'ozone et de la densité cumulée d'oxygène atomique en fonction des paramètres de contrôle du procédé sont assez bien corrélées sauf dans le cas où on fait varier la concentration en acétylène du gaz de charge. Ce résultat donne l'opportunité d'utiliser l'ozone comme traceur de l'oxygène atomique dans un grand nombre de situations.

Chapitre 4 - Étude expérimentales du toluène et du naphthalène dans un mélange N₂/O₂ dans la décharge couronne pulsée Fil-Cylindre

4.1 Introduction

Après avoir présenté le travail sur des molécules modèles à deux carbones, nous avons décidé d'étendre l'étude à des molécules plus complexes figurant sur la liste des hydrocarbures à risque. Le choix s'est ainsi porté sur des hydrocarbures aromatiques monocyclique, le toluène et polycyclique, le naphthalène.

Une première partie détaillera les résultats de l'oxydation du toluène et du naphthalène dans la décharge Fil-Cylindre à 373 K. L'étude paramétrique est identique à celle présentée précédemment sur l'acétylène. Des études complémentaires sur l'influence de l'ajout de vapeur d'eau et du débit de gaz d'alimentation sur l'efficacité d'élimination de ces polluants seront présentées.

Dans une seconde partie, nous proposerons un schéma réactionnel de l'oxydation du toluène et du naphthalène à partir d'une étude bibliographique de l'oxydation de ces derniers par plasma et par d'autres méthodes plus conventionnelles.

Dans une dernière partie, nous récapitulerons les coûts énergétiques d'élimination de ces hydrocarbures, les rendements en CO et CO₂. Nous concluons quant à la nécessité d'associer les procédés de décharge à d'autres techniques afin d'améliorer le coût énergétique et la sélectivité en CO₂.

4.2 Effet de l'énergie spécifique sur la dégradation du toluène et du naphthalène et la production de CO et CO₂ dans une décharge couronne de type Fil-Cylindre

La Figure 4-1 présente la variation du taux résiduel de toluène et de naphthalène en fonction de l'énergie spécifique injectée dans la décharge dans le réacteur Fil-Cylindre. La température est fixée à 373 K et le gaz de charge est composé de 1000 ppmc de polluant dilué dans un mélange N₂/O₂ (95/5) à un débit de 100 sccm.

La figure montre clairement que la variation de la concentration des polluants résiduels est exponentielle. On note que la quasi-totalité du naphthalène est détruite à une énergie de 150 J.L⁻¹ et qu'il reste moins de 10 % du naphthalène initial à 50 J.L⁻¹. Quant à la dégradation du toluène dans les mêmes conditions, le coût énergétique d'élimination est 8 fois plus important, ce qui se traduit par le fait que seulement 30 % du toluène est dégradé à 150 J.L⁻¹.

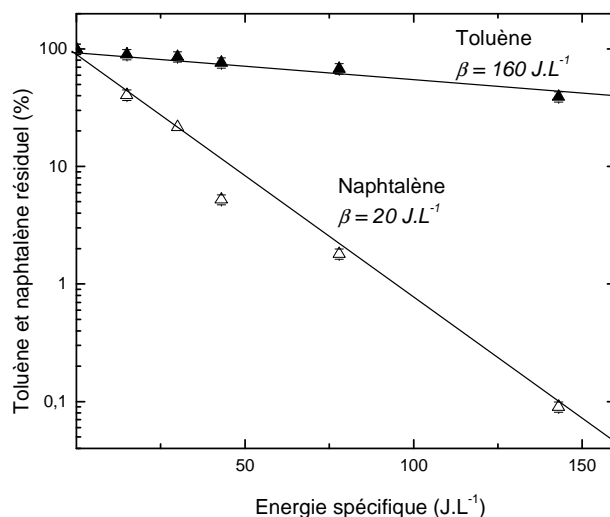


Figure 4-1 Variation du taux de naphthalène et du taux de toluène résiduel en fonction de l'énergie spécifique dans le réacteur Fil-Cylindre. Température 373 K, Débit = 100 sccm, O₂ = 5%, polluant = 1000 ppmc

En utilisant la même méthode que celle employée dans le cas de l'acétylène, nous pouvons calculer le coût énergétique théorique pour le toluène et le naphtalène en modifiant uniquement la constante de réaction du polluant avec l'oxygène atomique. Comme nous pouvons le constater sur le Tableau 4-1, les coûts énergétiques du toluène et du naphtalène sont de 120 J.L^{-1} et 15 J.L^{-1} . Ces valeurs ne sont pas éloignées des mesures expérimentales qui donnent 160 et 20 J.L^{-1} . Le processus réactionnel faisant intervenir le radical O comme l'espèce oxydante est validé.

Tableau 4-1 Valeurs des constantes de vitesse et des paramètres physiques utilisées pour le calcul théorique de β pour l'oxydation du toluène et du naphtalène par l'oxygène atomique

	Toluène FC 373 K	Naphtalène FC 373 K	Références
n _e	8.10 ¹³		(données partie 3.4.2)
P(W)	4,3.10 ⁵		
D (L.mn ⁻¹)	0,1		
k _{diss} (cm ³ .s ⁻¹)	1,44.10 ⁻⁹		
k ₂ (cm ³ .s ⁻¹)	2,5.10 ⁻¹³	2,1.10 ⁻¹²	(Nguyen 2006)
k ₃ (cm ³ .s ⁻¹)	5,3.10 ⁻³⁴ [O ₂]		(données partie 3.4.2)
Température (K)	373		
V _{réacteur} (cm ³)	64		
Temps de séjour (s)	38		
N _{streamers}	350		
V _{streamer} (cm ³)	3.10 ⁻⁴		
β _{calculé} (J.L ⁻¹)	120	15	
β _{expérimental} (J.L ⁻¹)	160	20	

Les résultats, en termes de taux de conversion en CO et CO₂ dans les mêmes conditions, sont reportés sur la Figure 4-2. Dans le cas du naphtalène, nous obtenons des valeurs identiques et égales à 20 % pour les conversions en CO₂ et CO à 150 J.L^{-1} . La sélectivité en CO est plus importante dans le cas du toluène. En effet 15 % du toluène introduit

dans le gaz de charge sont dégradés sous forme de CO, alors qu'à peine 5 % le sont sous forme de CO₂.

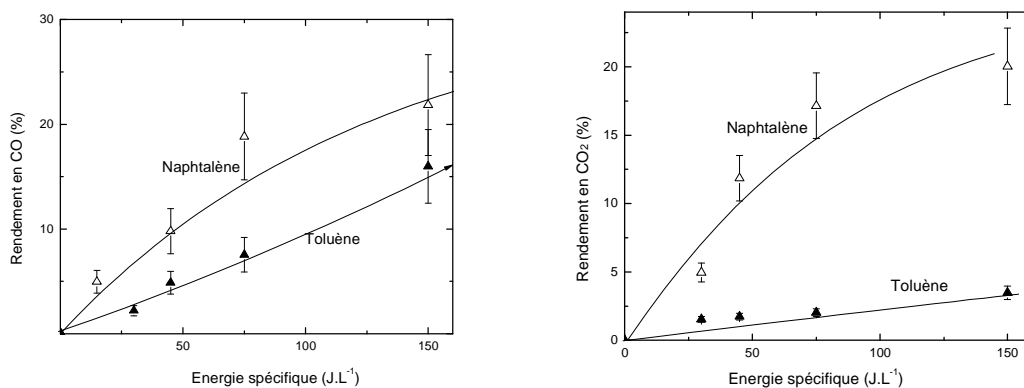


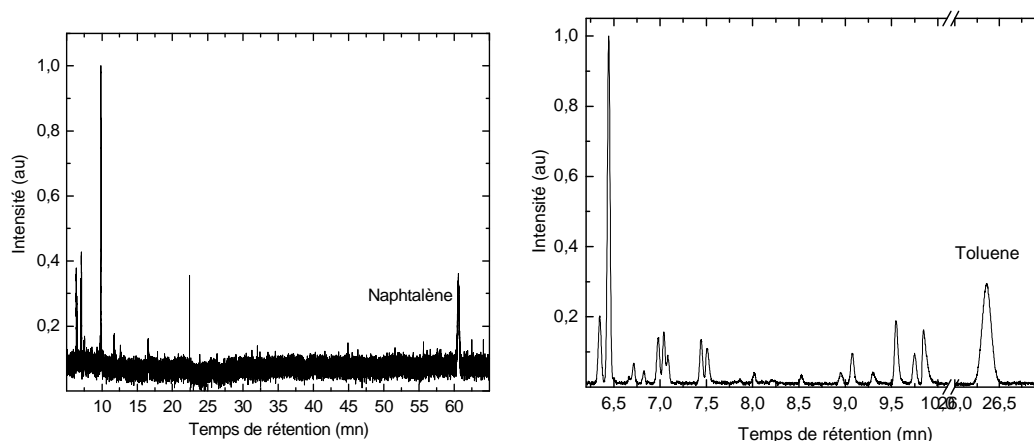
Figure 4-2 A gauche, variation du rendement en CO en fonction de l'énergie spécifique dans le réacteur Fil-Cylindre dans le cas du naphtalène et du toluène. A droite, variation du rendement en CO₂. Température 373 K, Débit = 100 sccm, O₂ = 5%, polluant = 1000 ppmc

Pour synthétiser, on peut noter qu'à une température de 373 K la configuration Fil-Cylindre permet de convertir quasi totalement le naphtalène avec des sélectivités équivalentes en CO et CO₂ et la formation d'une quantité significative de dépôts qui représentent de l'ordre de 60 % de naphtalène converti à 150 J.L⁻¹.

La molécule de toluène se comporte de manière très différente. Elle est beaucoup plus difficile à oxyder que le naphtalène. L'oxydation est caractérisée par une forte sélectivité en CO. En effet la quantité de toluène dégradée sous forme de CO est quatre fois plus élevée que celle dégradée sous forme de CO₂. La formation de dépôt est par ailleurs beaucoup plus limitée que dans le cas du naphtalène et 80 % du toluène converti l'est en CO et CO₂. Notons également qu'à la différence du naphtalène où seuls CO et CO₂ sont obtenus en phase gazeuse, plusieurs composés intermédiaires, malheureusement non identifiés, ont été détectés dans les effluents gazeux résultant du traitement du toluène.

4.3 Autres produits de décomposition issus de la dégradation du toluène et du naphthalène

La Figure 4-3 montre une analyse par chromatographie des gaz traités sortant de la décharge. Ces analyses ont été réalisées dans les conditions opératoires classiques, i.e. 1000 ppmc de polluant, une concentration d'oxygène égale à 5 %, une énergie spécifique de 150 J.L^{-1} et une température de réacteur de 373 K. Dans le cas du naphthalène, nous avons détecté très peu de composés volatils, hormis le naphthalène non décomposé. En revanche, lors du traitement du toluène, en plus du toluène restant dans la phase gaz, plusieurs composés ont été détectés à des quantités non négligeables. La comparaison avec certains étalons types (section 2.4.3) n'a cependant permis aucune identification.



noires représentent l'effluent gazeux en sortie du réacteur de traitement. Les conditions sont identiques à celles des analyses effectuées par chromatographie.

Dans le cas du traitement du naphthalène, on voit bien la nette diminution des bandes d'adsorption lui correspondant, et notamment celles correspondant aux vibrations des fonctions C=C et C_{sp2}-H. Notons que le spectre FTIR laisse penser qu'il n'y a pas de composés aromatiques dans l'effluent en sortie de cellule de traitement. Quant aux sous produits formés nous n'avons pu mettre en évidence que les composés simples suivants : CO, CO₂, NO₂ et N₂O.

Le spectre FTIR confirme que le traitement du toluène est plus difficile. En effet, l'effluent en sortie de cellule de traitement présente des bandes d'adsorption des fonctions C=C et C_{sp2}-H très intenses. Compte tenu des résultats de chromatographie, on peut penser que ces bandes proviennent au moins en partie du toluène résiduel. Nous constatons par ailleurs l'apparition de bandes C=O, C-O-C caractéristiques de composés organiques de type cétone et ester.

Ces spectres FTIR confirment ainsi les mesures de chromatographie gazeuse qui indiquaient la présence de composés organiques volatils dans la phase gaz lors du traitement du toluène et l'absence de ces composés lors du traitement du naphthalène.

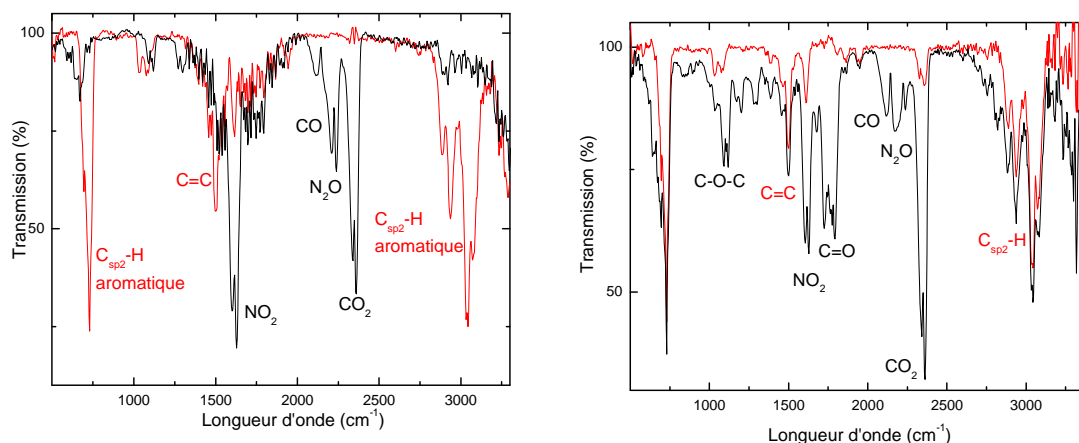


Figure 4-4 A gauche, Spectre FTIR de l'effluent gazeux chargé en naphthalène en sortie de la cellule de décharge. En rouge, le naphthalène témoin et en noir l'effluent gazeux traité par la décharge. A droite, Spectre FTIR de l'effluent gazeux chargé en toluène en sortie de la cellule de décharge. En rouge, le toluène témoin et en noir l'effluent gazeux traité par la décharge

Nous nous sommes également intéressés à la caractérisation des dépôts « jaunâtre » qui se forment à l'issue du traitement du toluène et du naphthalène.

La Figure 4-5 présente un spectre FTIR du dépôt issu du traitement du naphthalène. Cette analyse permet d'identifier la structure et les fonctions chimiques présentes dans le dépôt. Cette technique a permis de mettre en évidence la présence de certaines bandes caractéristiques telles que celles correspondant aux liaisons C=C et C_{sp2}-H caractéristiques des noyaux aromatiques. Une bande de vibration C=O a été identifiée comme correspondant à des fonctions anhydride ou ester.

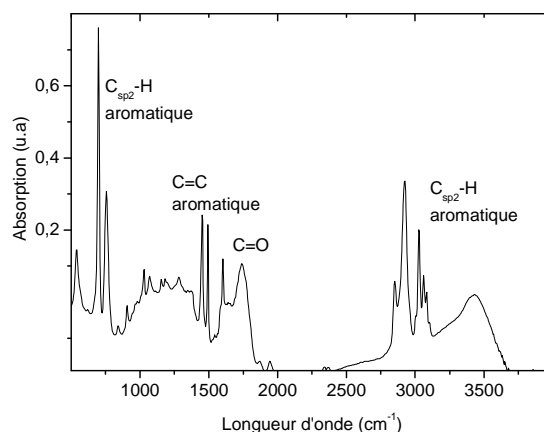


Figure 4-5 Spectre FTIR du dépôt issu du traitement du toluène et du naphthalène. Dépôt sur les parois en verre du réacteur Multi-Pointes-Plan

L'utilisation de GC-MS, technique disponible au LPGP, a permis d'identifier des produits présents majoritairement dans les dépôts. Pour ce faire, nous nous sommes appuyés sur des corrélations entre nos spectres expérimentaux et les spectres fournis dans la bibliothèque NIST®.

Nous avons montré que les dépôts obtenus ne contiennent pas de naphthalène ou de toluène. Les résultats obtenus par GC-MS sont illustrés Figure 4-6. Ils montrent en particulier que la décomposition du naphthalène aboutit principalement à la formation du dibutylphthalate et/ou du benzène-1,2- acide dicarboxylique, mono-(2-éthyl-hexyl) ester. L'analyse GC-MS n'a pas permis de distinguer entre ces deux composés.

Il est intéressant de noter que le toluène conduit également à un ester dont la structure est semblable à celui présent dans le dépôt issu du traitement du naphthalène. On peut ainsi penser que les produits formés proviennent de l'ouverture d'un cycle aromatique même si les mécanismes d'oxydation des HAP restent très complexes et difficiles à déterminer. L'oxydation du toluène donne lieu à la production de trois autres composés organiques qui n'ont pas été détectés dans le dépôt issu du naphthalène. Ces produits ont pu être identifiés comme étant l'alcool benzylique, le 1-méthyl-phénol et le 5-méthyl-2-nitrophénol.

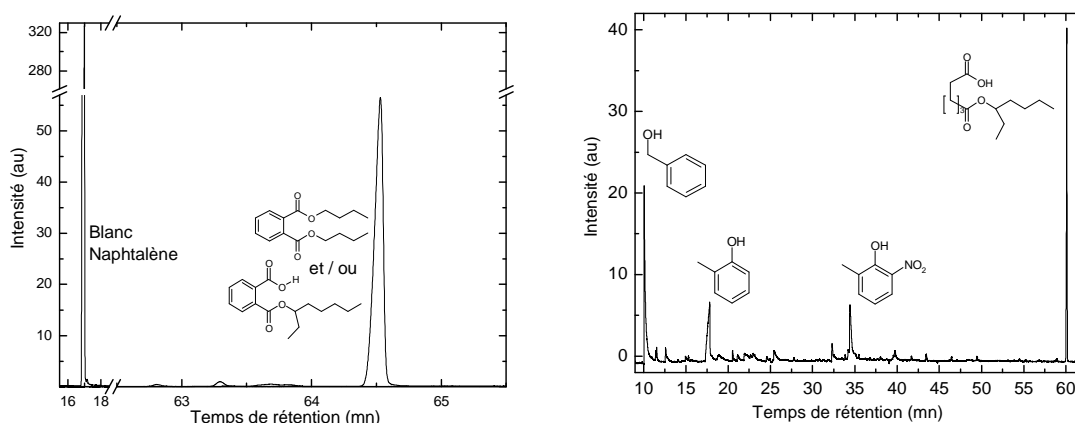
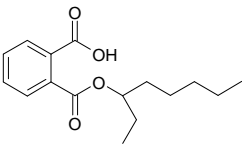
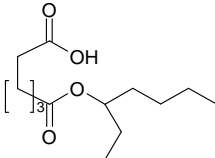
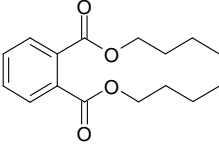
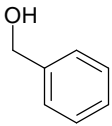
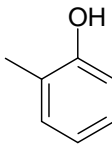
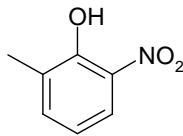


Figure 4-6 A gauche, spectre GC-MS du dépôt issu du traitement du naphthalène. A droite, spectre GC-MS du dépôt issu du traitement du toluène. Colonne capillaire. Echantillon : 1 μL dépôt / MeOH. Rampe de température du four : 35 $^{\circ}\text{C}$ – 300 $^{\circ}\text{C}$, 3 $^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$. Gaz porteur : N_2 , 1 bar. Injecteur : Split 100 sccm, 350 $^{\circ}\text{C}$. Détecteur : FID, 325 $^{\circ}\text{C}$

Tableau 4-2 Structures chimiques obtenues lors de la décomposition du toluène et du naphthalène

Produits obtenus lors de la décomposition du naphthalène		Produits obtenus lors de la décomposition du toluène	
Benzène-1,2-acide dicarboxylique, mono (2-éthyl-hexyl) ester		Acide hexanedioïque, Mono (2-éthyl-hexyl) ester	
Dibutylphtalate		Alcool benzylique	
		1-méthyl-phénol	
		5-méthyl-2-nitro-phénol	

4.4 Effet du débit de gaz introduit sur la dégradation du naphthalène

La Figure 4-7 présente la variation du pourcentage de naphthalène résiduel en fonction de l'énergie spécifique pour deux valeurs de concentration d'oxygène dans le gaz de charge (5 % et 10 %) et 2 valeurs de débit de gaz de charge (100 sccm et 500 sccm). **Cette expérience a été réalisée dans la configuration Multi-Pointes-Plan.**

A 5% d'oxygène, le taux de dégradation décroît de manière quasi-exponentielle avec l'énergie spécifique. Il atteint ainsi 80 % pour une énergie de l'ordre de 150 J.L⁻¹ et n'évolue que très modérément au-delà de 200 J.L⁻¹.

L'influence du pourcentage d'oxygène sur le taux de dégradation est relativement modérée. La figure montre également que quelles que soient les valeurs de débit des gaz de charge, le taux de dégradation varie de manière univoque en fonction de l'énergie spécifique qui constitue de ce fait un paramètre pertinent de contrôle du procédé.

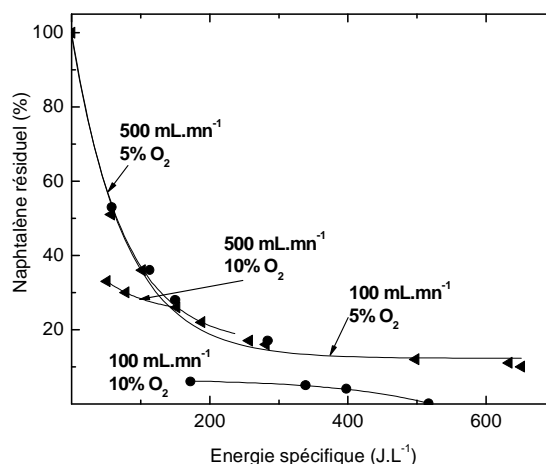


Figure 4-7 Variation du taux du naphthalène résiduel en fonction de l'énergie spécifique, du débit total et de la concentration en oxygène. Configuration MPP. Température 373 K, naphthalène = 1000 ppmc

Nous pouvons constater sur la Figure 4-8 que, contrairement au taux de dégradation globale, le taux de conversion en CO₂ ne dépend pas uniquement de l'énergie spécifique. En effet, pour la même énergie spécifique le taux de conversion en CO₂ dépend fortement du débit. Ceci montre que la cinétique d'oxydation du naphthalène est complexe et que le produit ultime dépend fortement du temps de séjour dans la cellule de décharge.

La sélectivité en CO₂ reste faible à fort débit (500 sccm). Pour des débits de 100 sccm le pourcentage de CO₂ augmente quasi-linéairement avec l'énergie spécifique et atteint 20 % à 300 - 400 J.L⁻¹.

L'influence de l'énergie spécifique sur la sélectivité en CO est reportée sur la Figure 4-8. On observe que le taux de conversion en CO est beaucoup plus important que celui en CO₂. On atteint en effet des concentrations de l'ordre de 40 % pour des énergies

spécifiques de 400 J.L^{-1} et 5 % d'oxygène dans le gaz de charge. De manière générale, nous pouvons dire que le taux de conversion en CO augmente avec l'énergie spécifique, la concentration d'oxygène dans le gaz de charge et le temps de séjour dans la cellule.

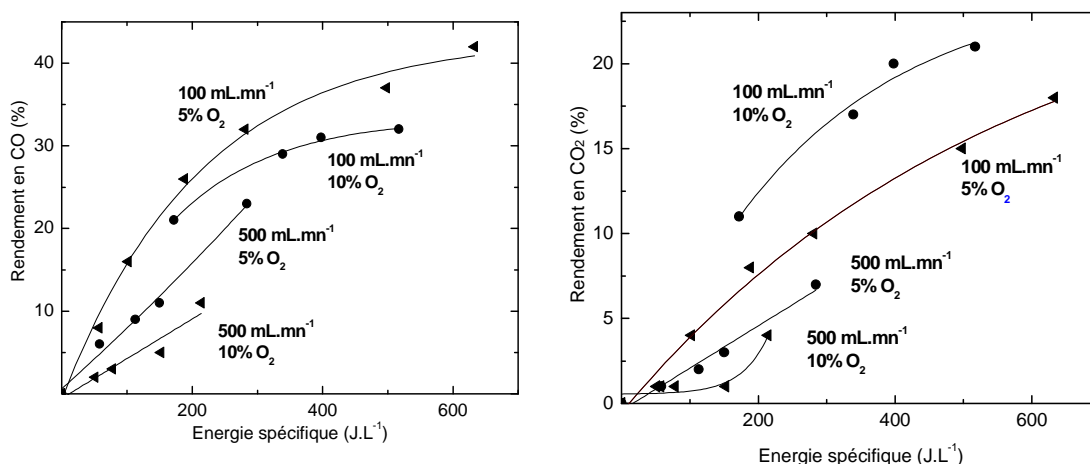


Figure 4-8 A gauche, variation du rendement en CO en fonction de l'énergie, du débit total et de la concentration en oxygène. A droite, Variation du rendement en CO_2 en fonction de l'énergie spécifique, du débit total et de la concentration en oxygène. Configuration MPP. Température 373 K, naphthalène = 1000 ppmc, énergie spécifique = 200 J.L^{-1}

Pour résumer, les quantités de CO et CO_2 produites représentent au total de 40 à 50 % du naphthalène introduit. Les résultats obtenus montrent que l'énergie spécifique ne permet pas à elle seule de décrire la sélectivité en CO / CO_2 (le taux de gazéification). En effet à énergie spécifique constante, des débits de gaz différents conduisent à des sélectivités différentes.

4.5 Effet de la concentration de la vapeur d'eau sur la dégradation du naphthalène

L'influence de l'eau, introduite à des concentrations comprises entre 0 % et 5 %, sur le taux de naphthalène résiduel (en %) est décrite sur la Figure 4-9.

On peut noter que l'introduction d'une petite quantité d'eau dans la décharge, i.e., entre 0% et 1%, conduit à une forte diminution du taux de dégradation. En valeur absolue, cette diminution atteint 10% pour 1% d'eau dans le gaz de charge. Lorsque l'on continue à augmenter la concentration d'eau dans le gaz de charge, le taux résiduel de naphthalène décroît et revient pour des concentrations d'eau de 5% aux valeurs obtenues en absence d'eau.

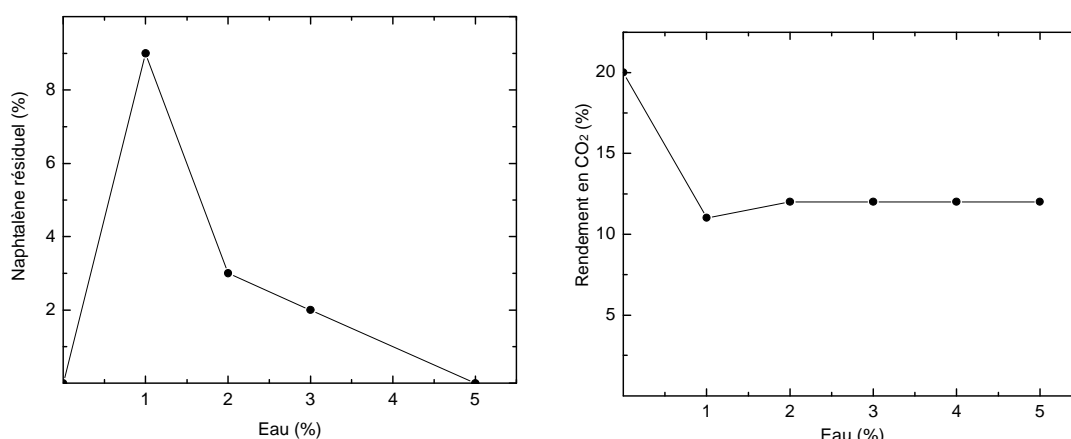


Figure 4-9 A gauche, Variation du taux de naphthalène résiduel en fonction de la quantité d'eau injectée. A droite, Variation du rendement en CO₂ en fonction de la quantité d'eau injectée. Température = 373 K, Débit = 100 sccm, O₂ = 5%, naphthalène = 1000 ppmc

La Figure 4-9 montre les variations du rendement en CO₂ de la conversion de naphthalène en fonction du % d'eau. On constate que l'ajout d'une faible quantité d'eau conduit à une forte diminution de la quantité de CO₂. Celle-ci diminue quand le % d'eau augmente de 0 à 1% puis reste constante quand on augmente la concentration de la vapeur d'eau au-delà de 1%.

La diminution de CO₂ observée dans la cellule Fil-Cylindre est bien corrélée avec la diminution du taux de dégradation. L'évolution de CO₂ et du taux de dégradation sont par contre complètement découplés à forte concentration de vapeur d'eau.

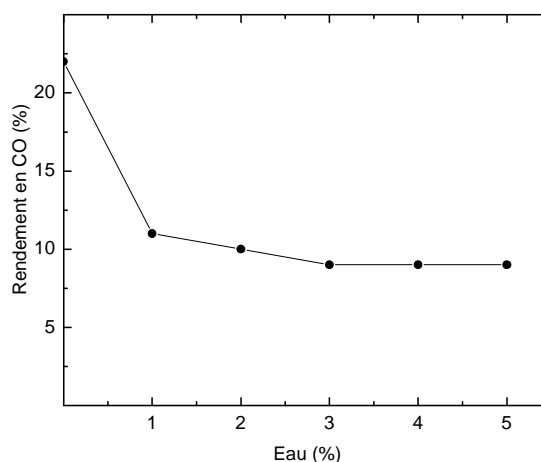


Figure 4-10 Variation du rendement en CO en fonction de la quantité d'eau injectée. Température = 373 K, Débit = 100 sccm, O₂ = 5%, naphtalène = 1000 ppmc

La variation du rendement en CO en fonction de la vapeur d'eau est similaire à celle observée dans le cas de CO₂ (Figure 4-10). En effet, la concentration de CO diminue fortement quand on introduit une faible concentration d'eau dans la décharge. La diminution est très importante, i.e., 50 % en valeur absolue. Pour des teneurs en eau supérieures à 3 %, le taux de dégradation en CO reste à peu près constant à une valeur avoisinante de 8 %, quelle que soit la valeur de la teneur en eau.

La Figure 4-11 montre la variation des densités relatives de l'oxygène atomique, de OH et H₂O₂. On peut constater que lorsque nous ajoutons de l'eau (de 0,01 à 10 %), la densité d'oxygène diminue d'un facteur 3. OH reste donc à un niveau de concentration relativement modeste. C'est la formation de l'eau oxygénée qui domine la cinétique quand on ajoute de l'eau. H₂O₂ se forme en effet par recombinaison de deux radicaux OH. Cette réaction rapide est responsable de la densité relativement modeste de OH dans tout le domaine de variation de la concentration d'eau. Il est important à ce stade de souligner que nous n'avons pris en compte aucune réaction de H₂O₂ avec les espèces carbonées. La validité des résultats obtenus, qui prévoient une accumulation de H₂O₂ dans la décharge, est donc tributaire de la validité de cette hypothèse. Nous pensons cependant qu'il y a de grandes chances pour que H₂O₂, espèce fortement oxydante, soit très réactif vis-à-vis des carbonés. Il n'existe malheureusement pas de données sur la réaction de cette espèce avec les hydrocarbures.

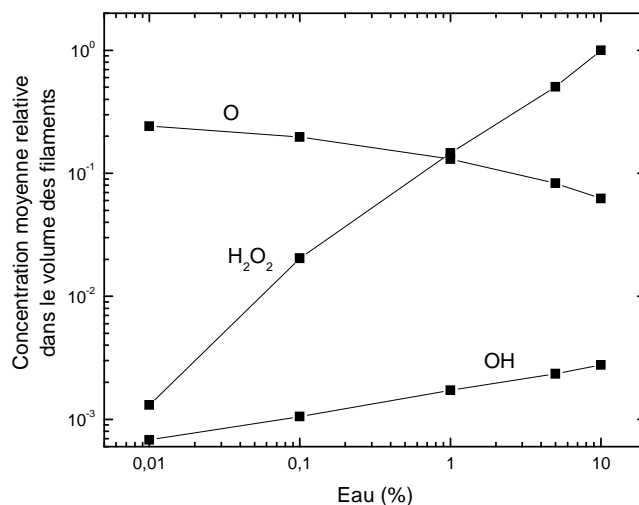


Figure 4-11 Variation des concentrations relatives de l'oxygène atomique et de radicaux hydroxyles en fonction de la concentration d'eau injectée dans le gaz de charge

En conclusion on peut dire que pour la plupart des situations l'eau agit à très faible concentration et a tendance à dégrader les performances du procédé. Ces performances sont cependant retrouvées dès que l'on injecte une quantité d'eau de l'ordre de 5 %.

L'étude expérimentale de l'effet de l'eau sur la dégradation du naphthalène montre que l'eau a tendance à favoriser la formation de dépôts solides au détriment des espèces gazeuses comme CO et CO₂. Toutes les mesures montrent également que l'ajout d'une forte teneur d'eau, i. e. autour de 5 %, n'induit pas de variation significative du taux de conversion du naphthalène.

4.6 Traitement thermique des dépôts solides issus de la dégradation du naphthalène

L'objectif de cette étude est d'analyser la possibilité de traiter le dépôt formé à l'issue du traitement du naphthalène par décharge électrique par oxydation thermique. Nous avons donc mis en œuvre une approche en deux étapes.

La première étape consiste à traiter le naphthalène dans le réacteur Fil-Cylindre en présence d'un lit fixe de billes de silice. Ces billes de silice vont permettre ainsi de récupérer le dépôt formé. La durée du traitement est de 8h, la température est fixée à 373 K. Le débit de gaz est de 100 sccm (N_2 95 % + O_2 5%), et l'énergie spécifique de 150 J.L^{-1} .

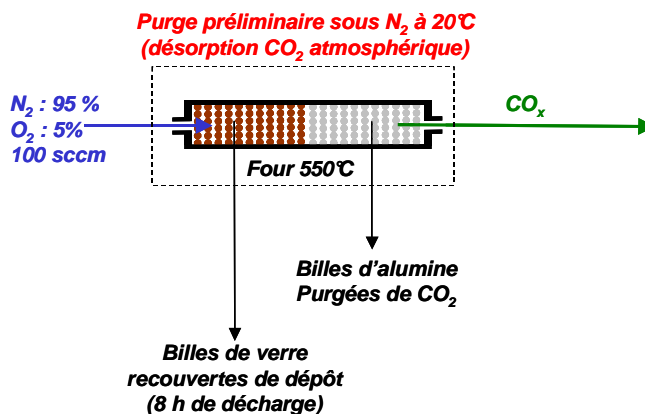


Figure 4-12 Dispositif expérimental permettant l'oxydation du dépôt à haute température

Après le traitement du naphthalène par la décharge, nous avons utilisé les billes de silice avec le dépôt à leur surface et de granulés d'alumine pour constituer un lit fixe en deux parties. Une première constituée exclusivement de silice en amont d'une seconde partie constituée des granulées d'alumine ayant préalablement subi un traitement de régénération (dégazage de CO_2 adsorbé). Le flux gazeux rentrant dans le lit passe donc d'abord par la partie du lit constituée de bille de silice avant de rentrer dans la partie constituée d'alumine. Ce double-lit a été placé dans un réacteur cylindrique que l'on a porté à une température de 800 K dans un four tubulaire. Le double-lit a été soumis à un flux d'azote/oxygène avec une concentration d' O_2 de 5 %. On a mesuré au cours du temps les concentrations du CO_2 et du CO en sortie de la cellule. Les résultats présentés sur la Figure 4-13 montrent que les concentrations des deux espèces augmentent pendant les 40 premières minutes jusqu'à atteindre plus de 2000 ppm, mettant en évidence l'oxydation en présence d'alumine d'un dépôt et/ou de produits adsorbés sur l'alumine. Sur des temps plus longs ($> 60 \text{ mn}$), les concentrations des deux espèces diminuent.

On retiendra donc qu'il est possible d'oxyder en présence d'alumine et à 800 K le dépôt présent sur les billes de silice et résultant de la dégradation du naphthalène sous décharge électrique.

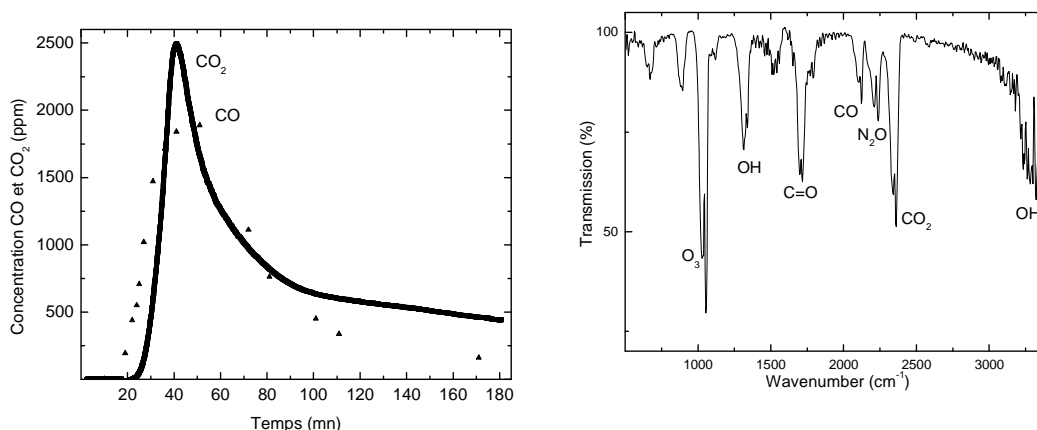


Figure 4-13 A gauche, taux de CO et CO₂ dans le gaz résultant du traitement catalytique des dépôts formés lors de l'oxydation du naphthalène sous décharge électrique. Le dépôt obtenu sur des billes de silice a été mis en contact avec un lit fixe d'alumine et porté à 800 K. A droite, Spectre FTIR du traitement par plasma du dépôt présent sur les parois du réacteur

Pendant la phase du traitement du naphthalène, nous avons vu que les quantités de CO et CO₂ produites représentaient un peu plus de 40 % du bilan carbone. Nous avons vu également qu'il n'y avait pas d'autres composés dans la phase gaz. Ainsi, on peut imaginer que les 60 % de carbone restant peuvent se retrouver dans le dépôt obtenu.

Les mesures de CO et CO₂ produits par traitement thermique du solide résultant de l'oxydation du naphthalène permettent d'effectuer un bilan carbone complet du traitement du naphthalène.

Nous avons en effet la relation suivante :

$$[Naphthalène] = [CO]_{gaz} + [CO_2]_{gaz} + [CO]_{dépôt} + [CO_2]_{dépôt}$$

Équation 4-1

$[\text{Naphtalène}]$ est la concentration en naphtalène exprimée en ppmc, $[\text{CO}]_{\text{gaz}}$ et $[\text{CO}_2]_{\text{gaz}}$ sont les concentrations de CO et CO_2 exprimées en ppm provenant du traitement par la décharge du naphtalène et $[\text{CO}]_{\text{dépôt}}$ et $[\text{CO}_2]_{\text{dépôt}}$ sont les concentrations en ppm de CO et CO_2 provenant du traitement thermique du dépôt.

Si l'on intègre dans le temps la quantité, i.e. 1000 ppmc, de naphtalène introduite durant 8h (480 mn), obtenons une aire de $1000 \times 480 = 480000$. Si l'on intègre sur la Figure 4-13 l'aire sous la courbe de CO, puis de CO_2 , nous obtenons respectivement des aires de 116000 et 130000. Ainsi, CO et CO_2 formés à partir du dépôt représente environ 50 % du bilan carbone. Ajouté à la trentaine de pourcent de CO et CO_2 , nous pouvons dire que nous bouclons notre bilan carbone à 15 % près. Ce résultat montre, à priori, que la majorité du dépôt a lieu sur les billes de verre et peu sur les parois du réacteur et les lignes de gaz.

Tableau 4-3 Bilan carbone entre la quantité de naphtalène introduit, de la somme des quantités de CO et de CO_2 provenant du traitement du naphtalène par la décharge et du traitement thermique du dépôt

	Aire	Quantité (%)
Naphtalène introduit	$1000 \times 480 = 480000$	100
CO dépôt	115000	24
CO_2 dépôt	130000	27
CO gaz	-	19
CO_2 gaz	-	15
Défaut de carbone		15

Pour conclure, les dépôts solides formés à l'issue de la dégradation du naphtalène et du toluène ont été analysés par GC-MS. Les résultats ont clairement montré que ces dépôts étaient dominés par différentes formes de phtalates. Quelques différences entre les composés constituant les extraits de dépôts solides obtenus à partir des différents dispositifs ont été observés. Cependant, la plupart des expériences attestent l'absence de

naphtalène dans les dépôts obtenus, indiquant que le taux de dégradation du naphtalène peut être directement déduit de la concentration de CO, CO₂ et du naphtalène dans les effluents en sortie de la cellule de traitement.

4.7 Proposition de mécanismes réactionnels menant aux produits présents dans les dépôts solides issus de la dégradation du toluène et du naphtalène

Nous avons deux grandes voies d'oxydation pour le naphtalène et le toluène :

- Une oxydation faisant intervenir l'ouverture d'un cycle aromatique menant à des acides et ester (cas du naphtalène et du toluène),
- Une oxydation réagissant directement sur la fonction méthyle du toluène sans affecter le cycle aromatique

Concernant l'oxydation du cycle aromatique, nous nous sommes appuyés sur quatre exemples impliquant l'oxydation par l'ozone ou le dioxygène par voie biologique du naphtalène et du pyrène.

Le premier exemple est l'oxydation du naphtalène en anhydride phthalique (Figure 4-14). Cette réaction est une opération classique qui est effectuée en présence d'air et d'un catalyseur, pentoxyde de vanadium (V₂O₅), à haute température (340 °C – 385 °C) (EPA). On obtient déjà dans cet exemple des molécules organiques avec des ouvertures de cycle aromatique menant à un acide, puis à un ester (anhydride phthalique) ressemblant aux composés détectés dans nos dépôts

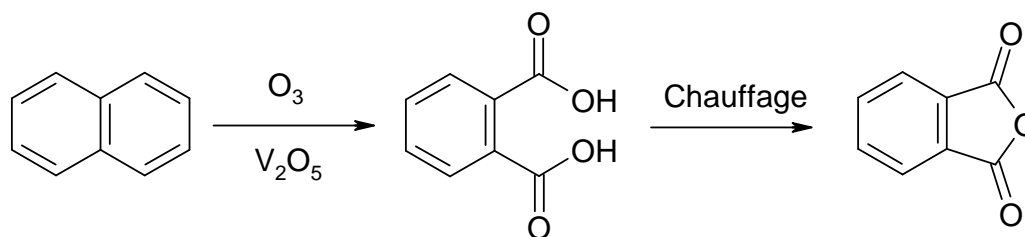


Figure 4-14 Équation bilan de la synthèse chimique industrielle de l'anhydride phtalique

Le second exemple de mécanisme provient des études effectuées sur la biodégradation du naphthalène (Bernal-Martinez 2005). La première étape de la dégradation aérobie fait intervenir une dioxygénase (groupe d'enzyme) qui oxyde l'un des cycles benzéniques pour former un cis-dihydrodiol. Les dihydrodiols sont ensuite transformés en biphenols, lesquels sont attaqués par d'autres dioxygénases. De la même manière, tous les cycles sont alors dissociés et dégradés les uns après les autres pour conduire à des intermédiaires à simple cycle, comme l'acide benzoïque, l'acide salicylique, l'acide phtalique ou le catéchol (Figure 4-15).

Nous pouvons également, dans un troisième exemple, citer les voies de dégradation pour les HAP avec trois cycles, comme l'acénaphthylène, le fluorène, l'anthracène et le phénanthrène suivant le même modèle avec l'action des dioxygénases pour former des dihydrodiols. Pour la dégradation des HAP de poids moléculaires élevés tels que le fluoranthène, le pyrène, le benzo[a]anthracène, le chrysène, le benzo[a]pyrène, divers auteurs (Bernal-Martinez 2005) ont démontré que le mécanisme de dégradation ressemble à celui du naphthalène avec incorporation initiale d'une molécule de dioxygène par une dioxygénase suivie d'une dégradation en chaîne des cycles benzéniques.

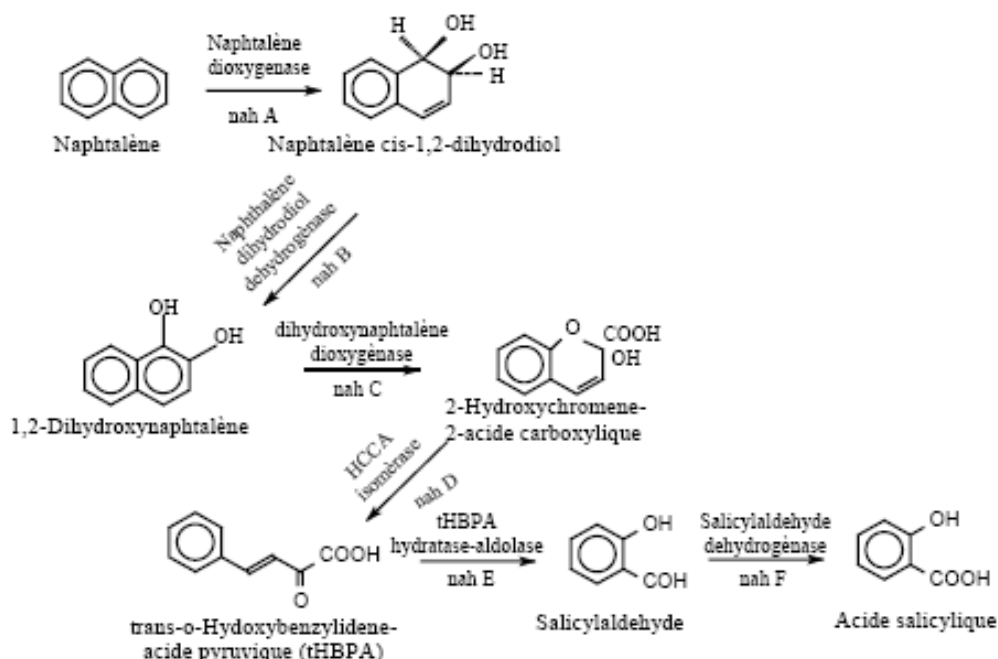


Figure 4-15 Voie aérobie de dégradation bactérienne du naphthalène

On peut voir sur l'exemple de l'ozonation et l'oxydation bactérienne du naphthalène que les produits obtenus sont différents de ceux présents dans nos dépôts. En effet, les produits stables que nous obtenons par oxydation sont des phtalates et des di-acides. Les exemples cités ci-dessus forment plutôt des anhydrides et des composés avec des groupements acides et alcools.

Le dernier exemple est celui de l'étude menée par (Yao 1998) proposant des voies de dégradation du pyrène par l'ozone. La Figure 4-16 montre que cette voie d'oxydation différente de celles citées précédemment conduit à certains composés organiques faisant intervenir des anhydrides, des phtalates (le diéthylphthalate, dibutylphthalate et le benzenylphthalate).

Nous constatons que cette étude aboutit à la formation du dibutylphthalate qui représente le composé majoritaire obtenu par dégradation du naphthalène dans nos décharges. Le point important est que le dibutylphthalate est le seul composé obtenu dans nos conditions de décharge. Aucun composé intermédiaire observé dans les expériences de biodégradation n'a été en effet détecté par GC-MS (seuil de 1 ppm). Nous pouvons dès

lors penser que le procédé de décharge permet une oxydation plus avancée aboutissant au seul dibutylphthalate. Ceci supposerait que cette oxydation suivrait un mécanisme similaire à celui proposé dans le cas des HAP lourds.

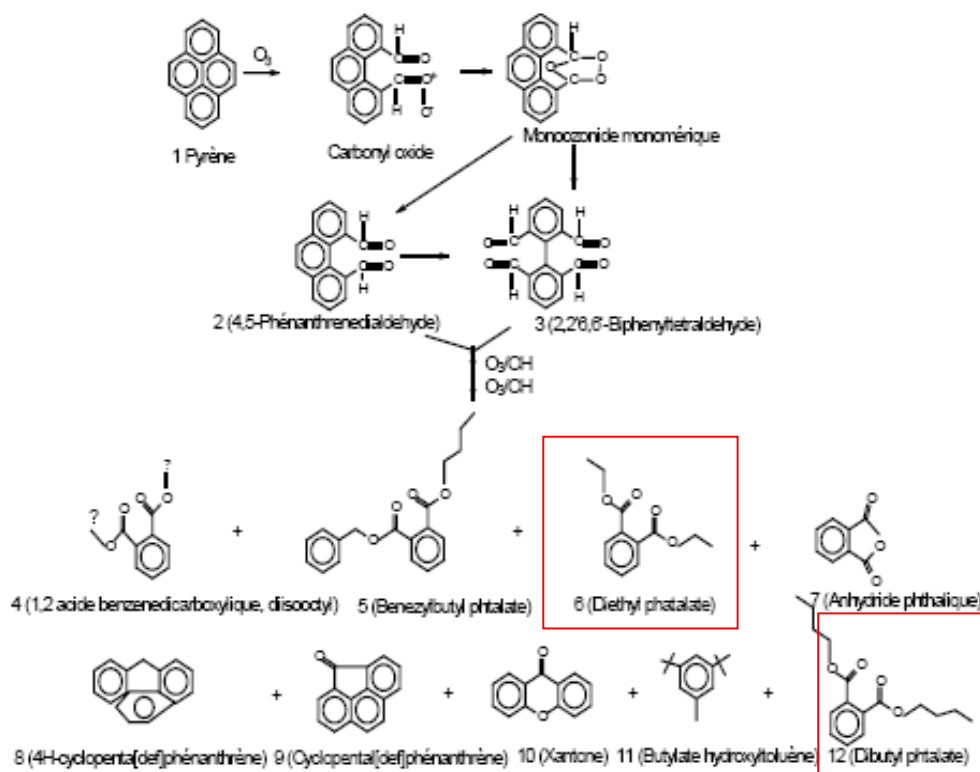
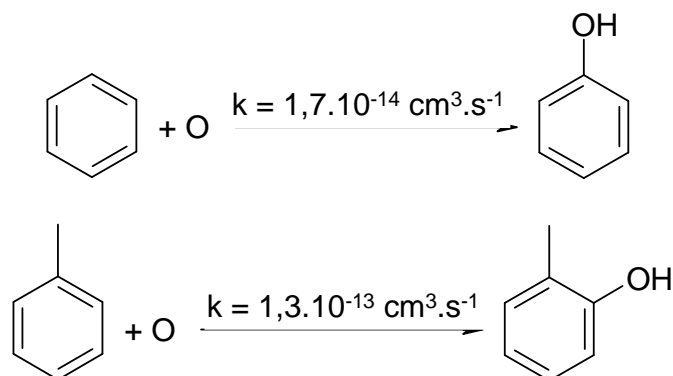


Figure 4-16 Voie d'ozonation du pyrène

La Figure 4-18 présente le schéma réactionnel que nous proposons pour décrire l'oxydation du naphthalène et du toluène. Les produits détectés dans nos dépôts sont encadrés en rouge. Cette voie de synthèse a été réalisée à partir d'une compilation des études bibliographiques précédentes (1.4.1.3) et en s'appuyant sur les réactions classiques d'oxydation en chimie organique (Vollhardt 2004). Ainsi, nous avons retenu le processus suivant pour le naphthalène :

- Étape 1 et 2 : oxydations menant à la formation de plusieurs fonctions alcools sur le cycle aromatique par réaction avec l'oxygène atomique. L'orientation des deux fonctions alcool en position para est la plus stable. Pour avoir un ordre d'idée de la constante de ces réactions d'oxydation de l'oxygène atomique sur le toluène ou le naphthalène, nous pouvons nous baser sur les données existantes

dans la littérature sur l'oxydation du benzène et du toluène par le radical O où les constantes de réaction sont respectivement de 10^{-14} et $10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$:



- Étape 3 : oxydation douce de ces groupements OH par les atomes d'oxygène peuvent conduire à une fonction cétone C(O) (cycle aromatique),
- Étape 4 : oxydation forte des ces fonctions aldéhyde ou cétone pour former des fonctions acides carboxylique C(O)OH avec ouverture du cycle aromatique. L'ouverture du cycle aromatique implique la libération de l'acétylène qui peut se polymériser et s'oxyder pour former des alcools comportant deux fonctions OH (diols),
- Étape 5: cette étape a lieu dans le cas d'une oxydation très forte menant à l'ouverture du second cycle aromatique,
- Étape 6 : décarboxylation des fonctions acides carboxylique C(O)OH pour former CO₂.
- Étape 5' : si l'oxydation effectuée durant l'étape 4 n'implique pas l'oxydation avancée de l'étape 5, on peut observer une estérification des fonctions acides par les diols présents dans la phase gaz pour former des groupements ester
- Étape 8 : oxydation de la seconde fonction alcool des diols en fonction acide,
- Étape 9 : décarboxylation de la fonction acide formée dans l'étape 8

On peut ainsi imaginer que la formation de ces dépôts, faisant intervenir des espèces oxydantes comme OH et H_2O_2 , serait favorisée par l'introduction d'eau dans la décharge. Cette hypothèse a été confirmée expérimentalement lors de l'étude de l'influence de l'eau sur la dégradation du naphthalène (section 4.5).

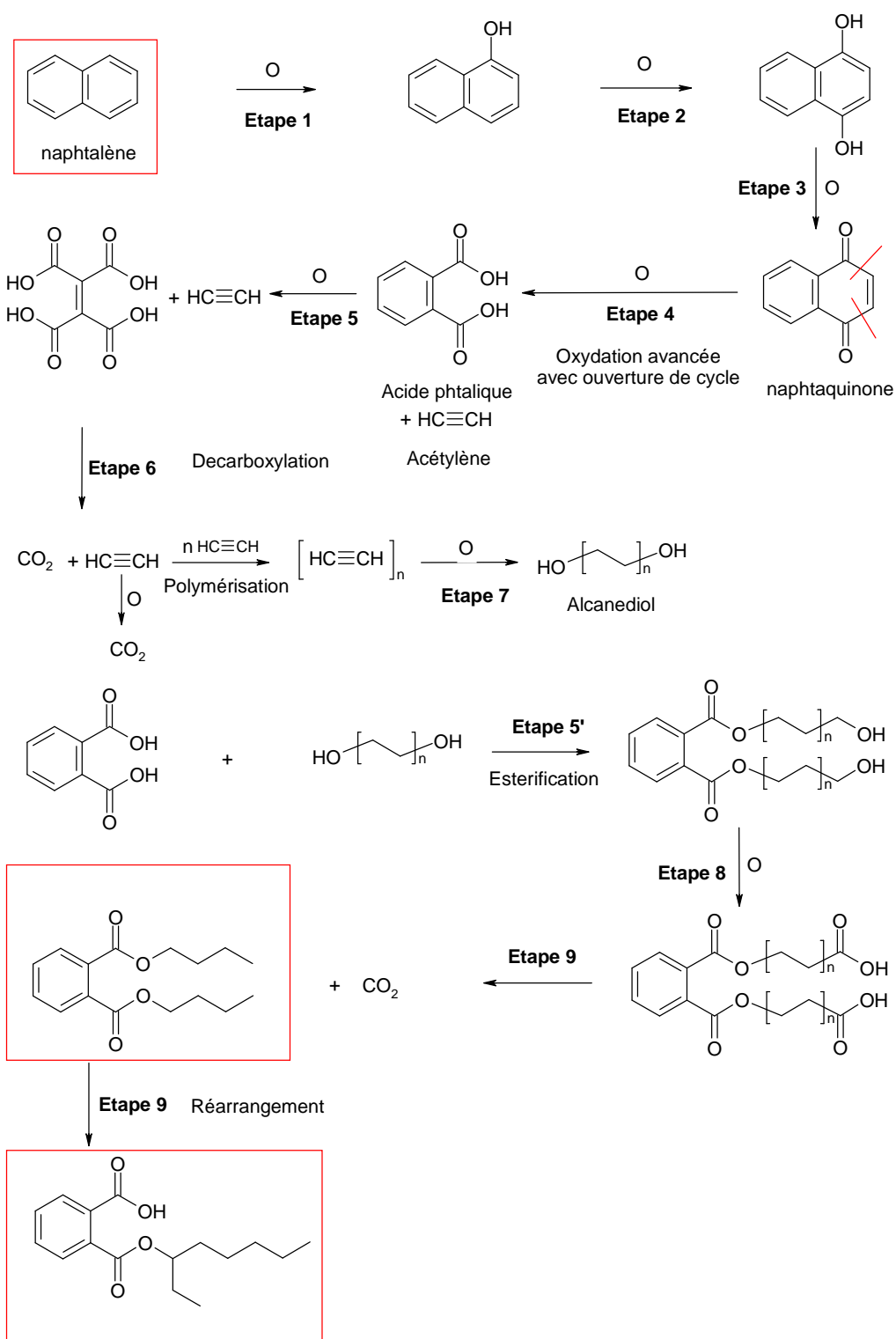


Figure 4-17 Schéma réactionnel de l'oxydation du naphtalène. Les produits détectés dans nos dépôts sont encadrés en rouge

Concernant le mécanisme du toluène, nous avons les mêmes séquences d'oxydation et d'estérifications citées pour le naphthalène, avec ici une oxydation de la fonction méthyle du toluène en acide. Cette oxydation du CH_3 implique cette fois-ci des orientations en ortho des fonctions alcools sur le cycle aromatique du toluène en passant par une étape d'élimination du groupement $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ menant à la libération de l'acide formique. La réaction de NO_x sur le noyau aromatique a également été observée expérimentalement.

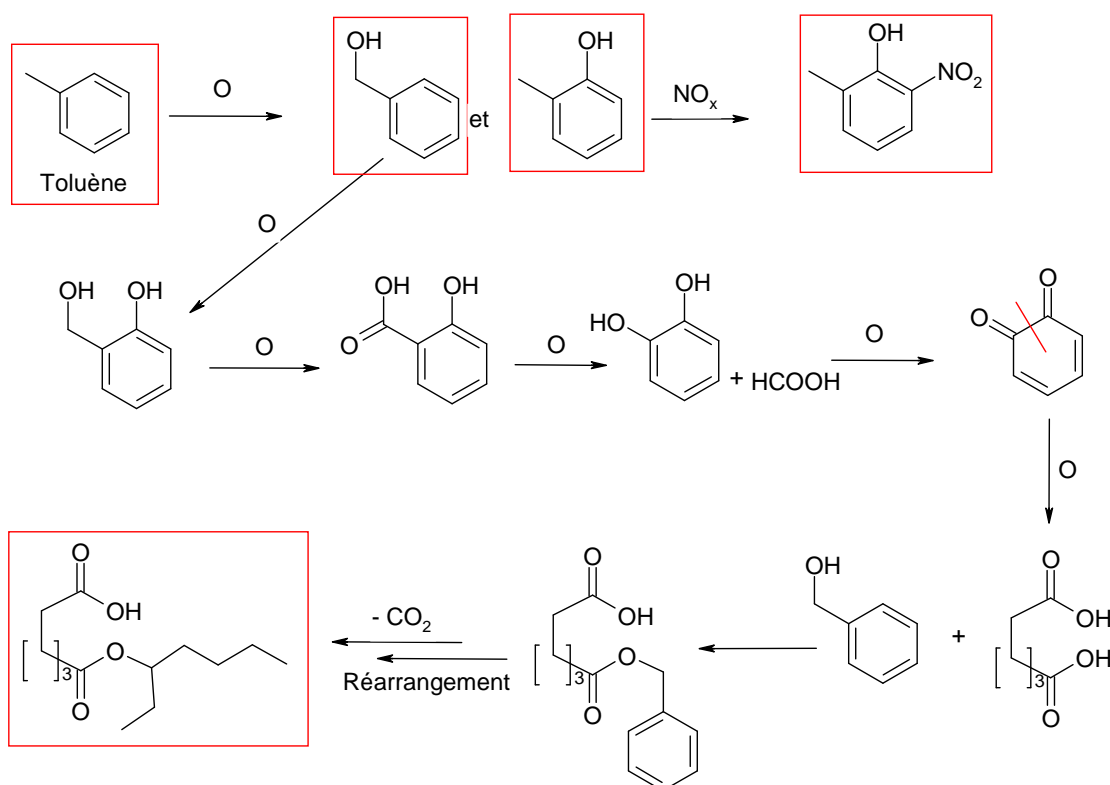


Figure 4-18 Schéma réactionnel de l'oxydation du toluène. Les produits détectés dans nos dépôts sont encadrés en rouge

4.8 Conclusions

Les travaux effectués sur la dégradation du naphthalène et du toluène sous décharge non thermique à pression atmosphérique dans la configuration FC ont montré qu'il était tout à fait possible de dégrader quantitativement, *i.e.*, plus de 99 % de rendement du

naphtalène et 60 % de rendement de toluène à des concentrations de l'ordre de 1000 ppmc et à une température de 373 K par ce type de technologie. Les tests menés sur le réacteur Fil-Cylindre ont montré que ces taux de conversion étaient atteints pour des énergies spécifiques de l'ordre de 150 J.L^{-1} .

Les produits de dégradation de ces hydrocarbures sont en majeure partie composés de CO , CO_2 et un dépôt constitué de différentes formes phtaliques. Ces produits sont similaires à ceux obtenus par ozonolyse du pyrène. Le taux de gazéification le plus important obtenu par ces systèmes est de l'ordre de 50 – 60 %.

Dans le cas du naphtalène, lorsque le mélange de traitement contient de la vapeur d'eau à hauteur de 5 % molaire, la formation de CO_2 est favorisée au détriment de celle de CO . Le rendement global de conversion de naphtalène n'est pas affecté par l'adjonction de vapeur d'eau.

Nous avons montré que le solide résultant du traitement du naphtalène ou du toluène par décharge et déposé sur les particules de verre peut être converti en CO_2/CO par oxydation catalytique en utilisant un double-lit verre-alumine.

4.9 Vers un procédé couronne pulsée couplé avec un lit fixe pour améliorer la dégradation d'un hydrocarbure

Le Tableau 4-4 récapitule les coûts énergétiques de dégradation, les rendements en CO et CO_2 pour chaque molécule étudiée dans les configurations Fil-cylindre et Multi-Pointes-Plan à 300 K et 373 K.

Nous avons vu dans un premier temps que les procédés utilisés (i.e. configurations FC et MPP) sont capables d'éliminer une molécule à plus de 90 % à des concentrations de l'ordre du millier de ppm dans une décharge pauvre en oxygène (5 %). Comme nous l'avons constaté pour l'étude de l'acétylène ou bien encore celle du naphtalène, une des grandes conclusions que nous pouvons émettre est que la configuration Fil-Cylindre est plus efficace en terme de coût énergétique de dégradation que la configuration Multi-

pointe-Plan. Quant à la sélectivité en CO_2 , on observe peu de changements entre les deux réacteurs.

Selon la molécule, la valeur du coût énergétique d'une dégradation en configuration fil-cylindre à 373 K peut varier sur une plage de 20 J.L^{-1} à 320 J.L^{-1} . Il est intéressant de remarquer que ce coût énergétique n'augmente pas forcément avec le poids moléculaire de la molécule. En effet, ce n'est ni l'acétylène, ni le toluène qui ont le coût énergétique le plus faible, mais bien le naphthalène.

Une autre valeur intéressante est le rendement en CO_2 . On constate, excepté pour l'éthane, que le rendement en CO_2 avoisine en général une valeur de 15 % – 20%. C'est seulement la valeur de CO qui est affecté lorsqu'il y a l'apparition de sous produits en sortie de cellule de décharge. Ainsi, en présence de sous-produits, notamment rencontrés en grande quantité dans le cas du toluène et du naphthalène, le rendement en CO qui atteint une valeur comprise entre 50 % et 70 % dans le cas des petites molécules en configuration FC et MPP à 300 K ou 300 K, chute à des valeurs de 20 % à 40 %.

Tableau 4-4 Récapitulatif des coûts énergétiques de dégradation, des rendements en CO et CO_2 pour chaque molécule étudiée dans une configuration donnée

Molécule	Configuration	β (J.L^{-1})	CO (%)	CO_2 (%)
Objectifs industriels	Procédé à 300 K	20	0	100
Acétylène	MPP 300 K	250	50	15
Acétylène	FC 300 K	110	55	15
Acétylène	FC 373 K	75	70	15
Ethylène	FC 373 K	170	60	20
Ethane	FC 373 K	200	50	5
Toluène	FC 373 K	160	40	10
Naphtalène	FC 373 K	20	25	15

Si on compare ces valeurs de coût énergétique de dégradation d'une molécule avec les valeurs souhaitée par les constructeurs automobiles, i.e. 20 J.L^{-1} à 300 K pour le

traitement des effluents gazeux à froid en sortie d'un pot d'échappement d'un véhicule, nous pouvons constater que les configurations utilisées sont très coûteuses en énergie. En effet, ces coûts énergétiques sont de 4 à 15 fois plus importants selon la molécule. On remarquera cependant que l'objectif est atteint pour le naphthalène dans la configuration Fil-Cylindre à 373 K.

Outre l'aspect de la consommation d'énergie pour détruire un hydrocarbure, la nature des produits de conversion est également un paramètre important. En effet, si l'on désire une combustion complète de la molécule, on devrait obtenir un rendement en CO_2 de 100 %.

Le chapitre suivant expose ainsi un procédé permettant de diminuer le coût énergétique de la dégradation d'un hydrocarbure à température ambiante et d'améliorer la sélectivité en CO_2 en sortie de cellule de décharge en associant la décharge couronne pulsée avec un lit fixe de matériau catalytique (appelé aussi Packed Bed) afin de bénéficier de l'interaction du plasma et du catalyseur. La molécule test utilisée sera l'acétylène.

Chapitre 5 - Étude préliminaire sur l'association du procédé couronne pulsée / lit fixe pour la dégradation de C_2H_2

La plupart des études effectuées sur le couplage du plasma et d'un lit fixe de matériau sont souvent de type « boîte noire ». Essentiellement, les auteurs essaient à partir d'un matériau donné et du système de décharge de trouver les paramètres d'exploitation permettant une conversion optimale d'une molécule donnée. Très peu de tentatives de compréhension des phénomènes de base qui gouvernent la réactivité, le transport et l'interaction entre le plasma et le matériau dans ces processus ont été réalisées. Il apparaît donc que ces systèmes plasma-catalyseurs ne sont probablement pas encore maîtrisés et les phénomènes de base les régissant ne sont pas réellement compris.

D'un point de vue général, l'ajout d'un lit fixe poreux dans le réacteur de décharge conduit à un objet très complexe. La proximité entre la décharge et le matériau du lit peut faire apparaître de nouveaux phénomènes et mécanismes aussi bien au niveau de la formation et la propagation de la décharge que de l'interaction des espèces générées par la décharge avec le matériau.

A titre d'exemple, la propagation de la décharge dans un lit fixe de particules peut avoir lieu :

- Dans le volume inter-particulaire,
- A la surface des particules et / ou,
- Dans le volume de la porosité interne du matériau

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique (partie 1.5), la présence du matériau aura pour conséquence une modification des propriétés électriques de la décharge, tant sur la tension que sur le courant et, par conséquent, sur l'énergie injectée.

On aura également une réactivité différente avec une contribution plus importante de la chimie de surface. Nous pouvons avoir des réactions chimiques :

- Dans la phase gaz,
- À la surface du matériau,
- Dans les porosités internes des particules constitutives du lit

Le matériau peut affecter la dynamique de propagation et la réactivité de la décharge par ses caractéristiques adsorbantes, diélectriques ou encore catalytiques.

Nous avons choisi dans ce chapitre de mener des investigations sur l'oxydation avancée de l'acétylène en présence du plasma et d'un lit fixe de matériau. Nous proposons d'étudier :

- Un matériau *neutre* du point de vue adsorption et catalyse, i.e. une silice non poreuse,
- un matériau adsorbant : l'alumine et,
- des matériaux ayant une activité catalytique ou photo-catalytique : le platine et le dioxyde de titane.

Le choix des matériaux silice, alumine, TiO_2 et platine a été effectué afin de rendre possible des comparaisons avec des résultats publiés dans la littérature.

Les expériences seront pour l'essentiel menées à basse température, dans un domaine où, en principe, le catalyseur n'est pas activé. Nous examinerons la possibilité d'activer les catalyseurs étudiés par l'interaction avec le plasma de décharge.

Ainsi, on s'intéressera dans un premier temps aux changements des cinétiques d'adsorption / désorption en présence d'un plasma. Ensuite, on étudiera des réacteurs à lit fixe incorporant un matériau catalytique, TiO_2 ou Pt, déposé sur des particules d'alumine.

L'ensemble de ces études seront menées sur l'acétylène dont on étudiera la dégradation en termes de taux de conversion et sélectivité en CO et CO_2 .

5.1 Phénomènes d'*adsorption* / *désorption* sous décharge électrique

5.1.1 Temps caractéristique de saturation des lits adsorbants

La principale difficulté de cette partie est de pouvoir réaliser des bilans carbonés dans un procédé contenant un matériau très adsorbant pouvant retenir des espèces sur sa surface et dans les volumes internes de ses pores. La prise de mesure des concentrations des espèces en sortie de réacteur doit être réalisée lorsque le régime est stationnaire au bout duquel les concentrations de toutes les espèces ne varient plus en fonction du temps. Ceci nécessite plusieurs heures dans des situations où on utilise des configurations à lit fixe, alors qu'une dizaine de minutes suffit dans les réacteurs à décharges couronne pulsée sans lit fixe.

A titre d'exemple, la Figure 5-1 présente la variation des concentrations de C_2H_2 , CO et CO_2 en sortie du réacteur et en absence de décharge lorsque celui-ci est alimenté par une charge contenant de l'azote ($\approx 95\%$), de l'oxygène (5%), du CO_2 (350 ppm), du CO (350 ppm) et C_2H_2 (1000 ppmc). On remarque que les concentrations de CO, CO_2 et C_2H_2 en sortie de réacteur sont inférieures aux valeurs correspondantes dans le gaz de charge longtemps après le début de la charge. Ces concentrations finissent par atteindre le régime stationnaire à une valeur correspondant à celle du gaz de charge. Le temps nécessaire à l'établissement du régime stationnaire correspond au temps nécessaire à la saturation du lit. Ce temps dépend de l'espèce considérée. Ainsi CO est la molécule qui est adsorbée le plus rapidement (en une heure), suivi de l'acétylène et du CO_2 , dont l'adsorption complète nécessite plus de 10 heures. Le temps de saturation renseigne sur la capacité d'adsorption du matériau pour chaque espèce. Ainsi, en termes de quantité, c'est le CO_2 qui est adsorbé le plus, suivi de C_2H_2 puis de CO. Cette courbe met en lumière la difficulté expérimentale rencontrée lors d'études portant sur des milieux poreux, nécessitant de prendre en compte de façon la plus complète possible les temps nécessaires à la saturation du lit et l'établissement d'un régime stationnaire.

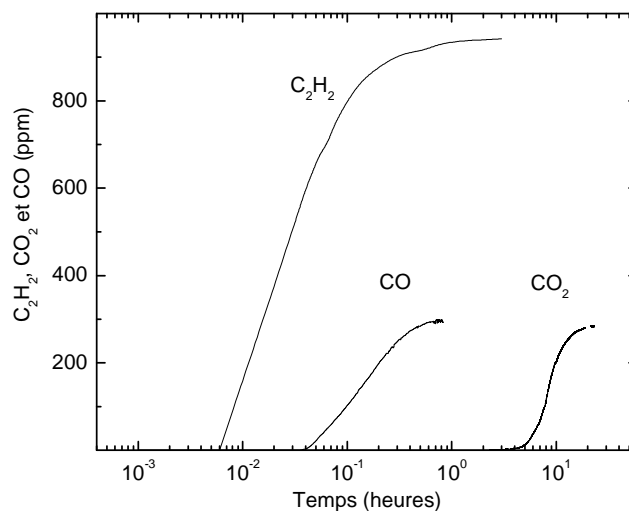


Figure 5-1 Adsorption de l'acétylène, de CO et de CO₂ sur l'alumine haute porosité

5.1.2 Etude du traitement par décharge électrique d'acétylène adsorbé dans un lit d'alumine

La Figure 5-2 montre le mode opératoire permettant de réaliser l'étude du traitement par décharge électrique d'acétylène adsorbée dans des billes d'Al₂O₃. Pour ce faire, on réalise l'expérience suivante : à l'instant $t = -300$ mn on introduit de l'air contenant 1000 ppmc d'acétylène dans le réacteur et on mesure la concentration d'acétylène en sortie à intervalles réguliers.

Quand la concentration d'acétylène mesurée en sortie du réacteur atteint une valeur stationnaire égale à la concentration d'acétylène dans le gaz de charge, on arrête l'injection de C₂H₂ tout en conservant le flux gazeux d'air synthétique. On définit l'origine des temps, $t = 0$, à partir de cet instant là. A partir de $t=0$, nous avons effectué trois expériences :

- On laisse l'acétylène se désorber sous flux d'air sans décharge électrique,
- On traite l'acétylène adsorbé par décharge électrique dans d'air à 20 J.L⁻¹ (faible énergie),

- On traite l'acétylène adsorbé par décharge électrique dans l'air à 50 J.L^{-1} (forte énergie)

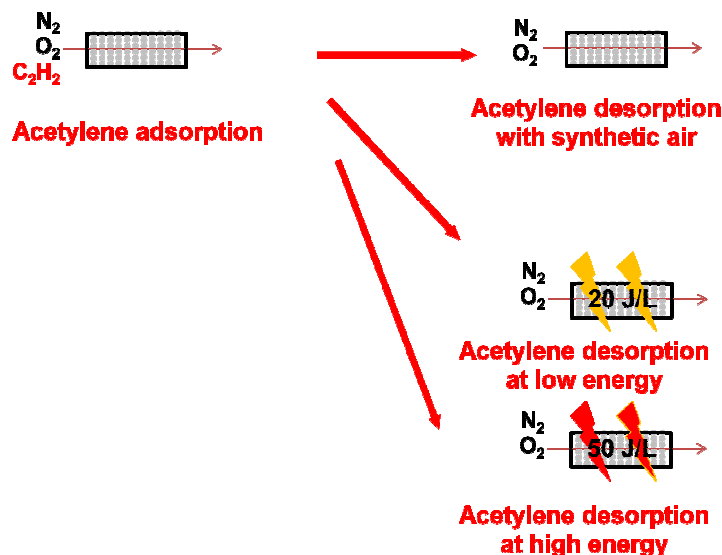


Figure 5-2 Mode opératoire utilisé pour l'étude de la désorption de l'acétylène sous décharge électrique.

La Figure 5-3 montre l'évolution de la concentration d'acétylène en sortie de réacteur dans les trois expériences citées ci-dessus. Lorsque le temps est compris entre -300 mn et 0 mn, la concentration d'acétylène en sortie augmente avec le temps, jusqu'à atteindre la valeur d'entrée (i.e. 1000 ppmc), indiquant que la concentration d'acétylène adsorbée a atteint sa valeur à l'équilibre et que le lit est saturé en acétylène.

Lorsque $t > 0$ mn, la concentration d'acétylène diminue jusqu'à atteindre une valeur proche de zéro au bout de 300 - 400 mn lorsque l'on opère sans décharge. Au-delà de ces durées relativement importantes, on peut considérer qu'il n'y a plus d'acétylène en sortie de réacteur et supposer que l'essentiel de l'acétylène adsorbé dans le lit pendant les 300 min est extrait du lit. Le taux de décroissance de la concentration d'acétylène au moment où on arrête l'alimentation en acétylène ne varie pas de manière significative quand on applique une décharge électrique de faible énergie (20 J.L^{-1}). Cependant, la concentration d'acétylène continue à décroître de manière significative en présence de décharge. Il en résulte que l'acétylène est totalement extrait au bout de 150 mn au lieu de 300 mn en absence de décharge.

Lorsque l'énergie spécifique est élevée (50 J.L^{-1}), la concentration de C_2H_2 en sortie de réacteur commence par augmenter fortement (jusqu'à atteindre 1250 ppmc) pendant les premières minutes. Elle diminue ensuite beaucoup plus rapidement que dans les deux cas précédents. Cette évolution à haute densité d'énergie indique donc que le plasma favorise fortement l'extraction de l'acétylène chargé dans le lit fixe. On a même l'impression que la décharge à 50 J.L^{-1} chasse l'acétylène du lit pendant les premiers instants et assiste le phénomène de désorption pendant toute la durée de celui-ci.

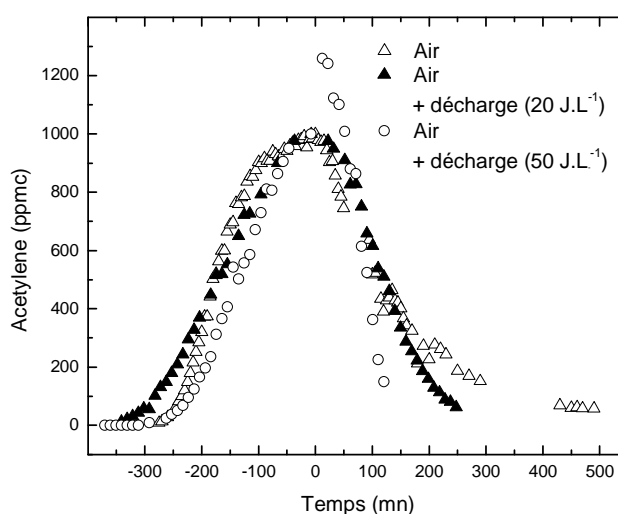


Figure 5-3 Concentration de C_2H_2 en fonction du temps pour différentes énergies spécifiques à 300 K

La Figure 5-4 représente l'évolution de la concentration d'acétylène de CO et de CO_2 en fonction du temps en sortie du réacteur de traitement avec une décharge de faible énergie (20 J.L^{-1}). Les quantités de C_2H_2 , CO_2 et CO qui résultent de l'extraction de l'acétylène peuvent être estimées à partir des aires définies par les courbes d'évolutions des concentrations correspondantes en fonction du temps (cf. Figure 5-4).

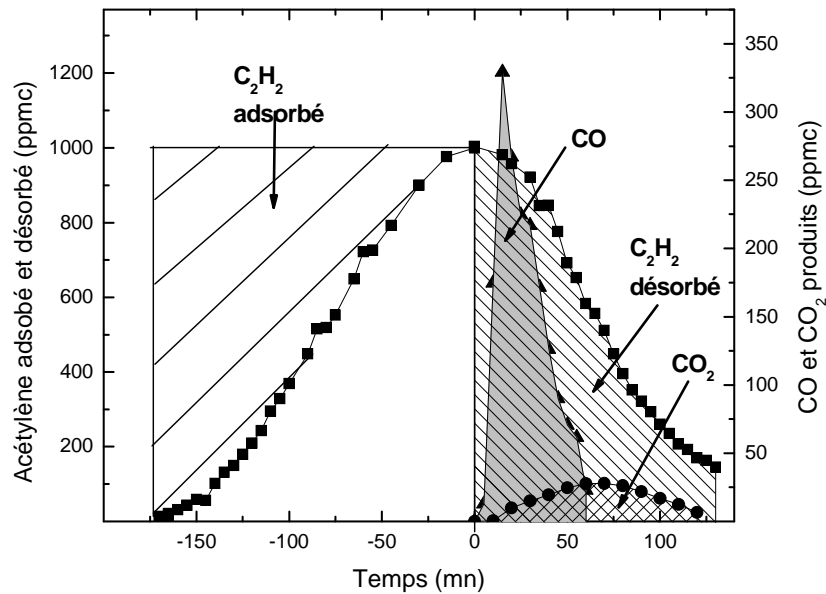


Figure 5-4 Concentration de C_2H_2 en fonction du temps à faible énergie (20 J.L^{-1}) à 300 K

Ainsi on retrouve 85 % de l'acétylène chargé sous forme d'acétylène en sortie de réacteur. Seuls 10 % de l'acétylène chargé sont oxydés en CO et 2 % en CO_2 . Nous bouclons donc le bilan carbone à 3 % près et pouvons considérer que l'action de la décharge dans ces conditions de faible énergie conduit essentiellement à la désorption de l'acétylène. Nous avons alors :

$$[Acétylène]_{adsorbé} = [Acétylène]_{désorbé} + [CO_2] + [CO] + \epsilon_c$$

Équation 5-1

où ϵ_c représente le défaut de bilan de carbone

Tableau 5-1 Bilan carbone entre la quantité d'acétylène adsorbée et la somme des quantités d'acétylène désorbée, de CO et de CO₂

	Quantité (%)
Acétylène adsorbé	100
Acétylène désorbé	85
CO produit	10
CO ₂ produit	2
Défaut de carbone	3

5.1.3 Influence de la porosité de l'alumine sur l'extraction de l'acétylène chargé dans le lit fixe

L'étude est réalisée avec le même protocole que celui effectué dans la partie 5.1.2, et un plasma à faible énergie. Les expériences sont réalisées avec deux aluminés de structures poreuses différentes. Le Tableau 5-2 détaille le volume des pores, le diamètre des pores et la surface spécifique BET pour ces deux aluminés.

Tableau 5-2 Volume des pores, diamètre des pores et surface spécifique des billes d'alumine déterminé par BET

	γ -Al ₂ O ₃ Haute Porosité	γ -Al ₂ O ₃ Faible Porosité
Densité	4,0	4,0
Surface spécifique (cm ² .g)	213	17,1
Volume des pores (cm ³ .g ⁻¹)	0,60	0,099
Diamètre des pores (nm)	Distribution de diamètre des pores (%)	
<10	41,6	39,8
10-20	44,5	10,1
>20	13,9	50,1

La Figure 5-5 représente l'évolution de la concentration d'acétylène mesurée en sortie du réacteur en présence de lits fixes réalisés avec les deux types d'alumine.

L'expérience a été réalisée de la façon suivante : on injecte le gaz de composition constante (1000 ppmc C_2H_2 dans un mélange d'air en régime pauvre) jusqu'à ce que la concentration d'acétylène adsorbée atteigne sa valeur à l'équilibre et que le lit soit saturé en acétylène. On arrête ensuite l'alimentation en C_2H_2 , on active le plasma en maintenant un flux d'air avec le même débit dans la cellule de décharge, puis on mesure la décroissance de la concentration de l'acétylène en fonction du temps.

On remarque naturellement que le temps de saturation de l'acétylène sur les billes d'alumine est dépendant de la porosité de ces dernières : plus la porosité est grande, plus la quantité d'acétylène adsorbée est importante et le temps de mise à l'équilibre long. A l'arrêt de l'injection de C_2H_2 ($t = 0$), la décroissance de la concentration de C_2H_2 est d'autant plus rapide que la quantité de C_2H_2 adsorbée est faible, i.e. pour une faible porosité.

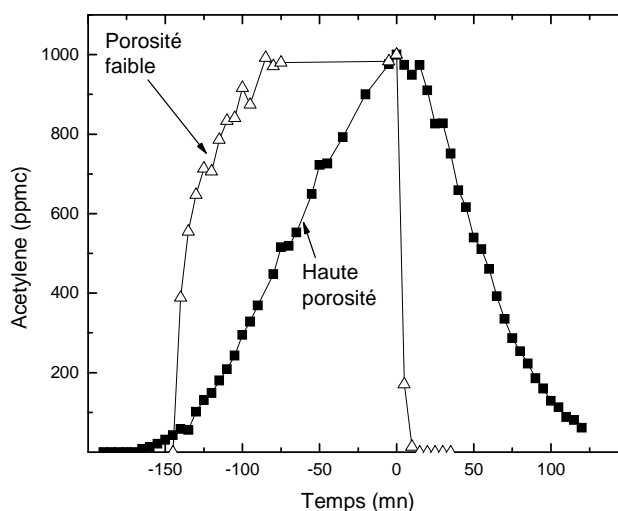


Figure 5-5 Concentrations de C_2H_2 en fonction du temps à 300 K et de la porosité de Al_2O_3 , énergie spécifique = 20 J.L^{-1} .

5.1.4 Influence de la porosité de l'alumine sur la dégradation de l'acétylène assistée par plasma

Les expériences précédentes avaient pour but d'étudier l'extraction d'acétylène adsorbé dans un lit fixe sous décharge électrique dans un flux d'air. Nous avons montré qu'à faible énergie cette extraction consistait essentiellement en une désorption avec une légère oxydation en CO et CO₂. Les expériences qui suivent ont été menées avec l'objectif d'étudier la conversion globale de l'acétylène introduit de manière continue dans réacteur de décharge à lit fixe.

La Figure 5-6 présente l'évolution de la concentration de C₂H₂ après allumage du plasma de faible énergie (20 J.L⁻¹) associé à un lit composé de billes d'alumine de porosités différentes. L'expérience a été réalisée de la façon suivante : le gaz est introduit jusqu'à ce que la concentration d'acétylène en sortie soit identique à la valeur introduite (i.e. 1000 ppmc).

A l'instant $t = 0$, l'alimentation en acétylène est maintenue, et le plasma est mis en route. On observe que les traitements réalisés avec les deux types d'alumine mènent à une dégradation de 300 ppmc d'acétylène lorsque le régime stationnaire est atteint au bout de 70 mn.

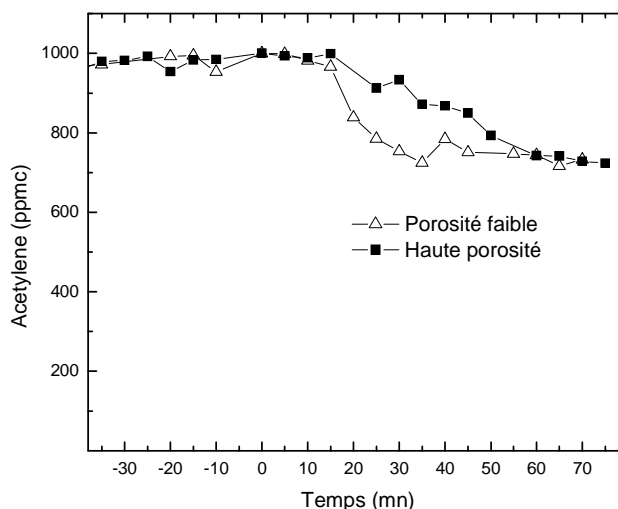


Figure 5-6 Concentrations de C_2H_2 en fonction du temps à 300 K et de la porosité de Al_2O_3 , énergie spécifique = $20 J.L^{-1}$.

La Figure 5-7 présente la variation des concentrations de CO et de CO_2 . On note que la concentration de CO ne dépend pas de la porosité. Sa concentration augmente linéairement puis commence à saturer au bout de 30 mn, puis finit par atteindre 250 ppm après une heure de fonctionnement. Ce comportement est très différent de celui observé dans le cas de CO_2 : en effet, avec un lit fixe composé de billes d'alumine présentant une faible porosité, la concentration de CO_2 augmente puis sature à des valeurs de 40 ppm.

A l'inverse, avec un lit fixe d'alumine présentant une porosité importante, la concentration de CO_2 en sortie augmente linéairement sans atteindre une saturation et arrive à 17 ppm en 80 min. Ce résultat provient probablement du fait que la désorption du CO_2 sur des billes d'alumine de grande porosité est un processus lent (cf. Figure 5-1) nécessitant plusieurs heures avant d'atteindre l'état stationnaire. La concentration en CO_2 ne représentant que 5 % du bilan carbone, le fait de ne pas atteindre le régime d'état stationnaire à peu de conséquence sur ce bilan. En effet, on peut remarquer que les concentrations d'acétylène et de monoxyde de carbone sont peu affectées puisqu'elles ont quasiment atteint le régime stationnaire.

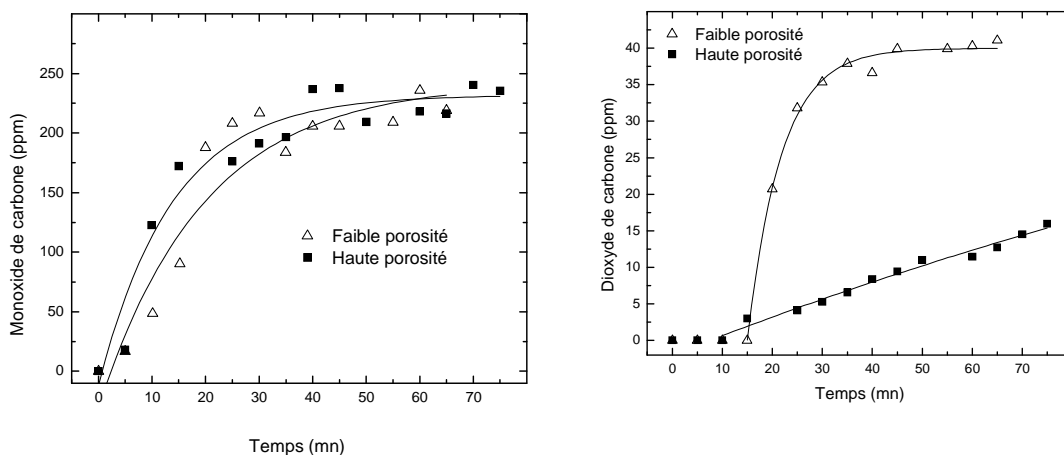


Figure 5-7 A gauche, concentrations de CO en fonction du temps à 300 K et de la porosité de Al_2O_3 , énergie spécifique = 20 J.L^{-1} . A droite, concentrations de CO_2 en fonction du temps

On constate donc que le traitement de l'acétylène à froid en configuration de lit fixe et à faible énergie conduit à une conversion de l'ordre de 30 % quelle que soit la porosité. L'effet de la porosité se ressent surtout sur le temps nécessaire à l'établissement du régime stationnaire correspondant à un nouvel équilibre adsorption-désorption de l'acétylène en présence de la décharge électrique. Notons également que comme dans le cas des décharges couronne pulsées en fil cylindre le produit majoritaire reste du CO.

5.2 Dégradation de C_2H_2 avec une décharge dans un lit fixe de $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$

La Figure 5-8 présente l'évolution de la concentration de l'acétylène en fonction du temps dans une décharge d'air réalisée à énergie spécifique constante, i.e. 20 J.L^{-1} , dans différents types de lit fixe. Plus précisément, nous avons utilisé les billes de SiO_2 nues, et des billes de SiO_2 recouvertes d'un dépôt de TiO_2 .

Nous avons utilisé deux lits de $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$. Le premier dénommé « $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ 1 % » a été réalisé en imprégnant les billes de silice dans une suspension de 1 % en masse de TiO_2 . Le second dénommé « $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ 5 % » signifie que des billes de silice ont été imprégnées dans une suspension de 5 % en masse de TiO_2 .

On observe à nouveau que la dégradation de C_2H_2 est très faible en utilisant des billes de silice, mais atteint près de 30 % lorsque l'on recouvre ces billes de silice d'un dépôt de particules de TiO_2 .

De plus, on peut remarquer que l'efficacité de dégradation ne dépend pas de la concentration de la solution d'imprégnation en particules de TiO_2 .

Il semble donc que les lits fixes de silice inhibent fortement la conversion d'acétylène. L'utilisation de TiO_2 permet de ramener les performances au niveau des lits d'alumine.

Tableau 5-3 Volume des pores et surface spécifique des billes de silice et de silice recouverte de dioxyde de titane déterminé par BET

	SiO_2	$\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$
Surface spécifique ($\text{cm}^2.\text{g}$)	0	0,331
Volume des pores ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0	0.0024

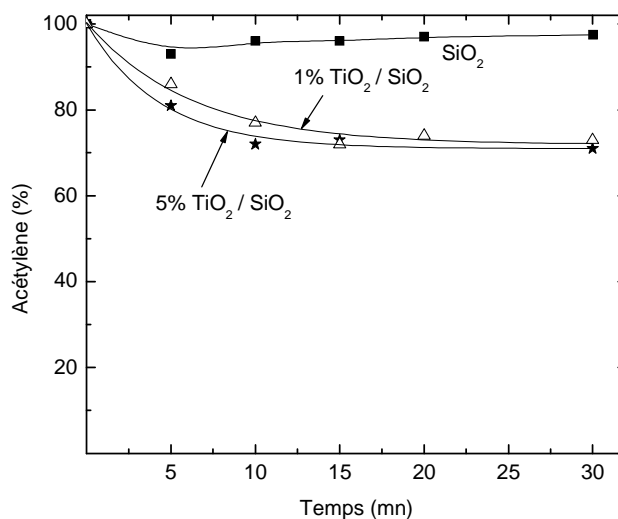


Figure 5-8 Concentration de C_2H_2 en fonction du temps et du type de lit fixe à 300 K. Énergie spécifique = 20 J.L^{-1}

Pour comprendre ces résultats, nous avons réalisé des mesures de concentration d’ozone sans lit fixe, avec un lit fixe de billes de silice et avec un lit fixe de billes de silice enduites de TiO_2 . On constate, Figure 5-9, qu’une différence existe également entre les valeurs de concentration de l’ozone en sortie du réacteur obtenues avec les trois types de lits. La concentration d’ozone est plus faible en présence de billes de silice quelle que soit la valeur de l’énergie spécifique.

On peut essayer d’expliquer cette différence en détaillant les voies de production et de consommation de l’ozone dans la décharge. L’oxygène atomique est donc à l’origine de la production de l’ozone. Ce dernier est une espèce peu réactive en phase homogène dans nos conditions. La faible quantité d’ozone en sortie du réacteur contenant un lit fixe en silice peut donc être due :

- à la production en plus faible quantité d’oxygène atomique dans la décharge,
- à l’existence de processus consommateurs d’oxygène atomique qui entrent en compétition avec le processus de production d’ozone,
- ou encore la réaction de l’ozone sur la surface des particules de silice.

Dans le chapitre 3 nous avons montré que la seule espèce responsable de la conversion de l'acétylène est l'oxygène. La diminution concomitante de la concentration d'ozone et du rendement de conversion d'acétylène ne peut donc être attribuée qu'à une diminution d'oxygène atomique. Dans le même chapitre 3 nous avons montré que la production d'oxygène atomique ne dépend que de l'énergie moyenne déposée dans la décharge. Il semblerait donc que la diminution de la quantité produite d'ozone en présence de bille de silice soit due à de la recombinaison hétérogène. Pour qu'un tel scénario soit possible il faudrait que le temps caractéristiques de diffusion de l'oxygène vers les surfaces où il se recombine soit de l'ordre du temps caractéristique de formation de l'ozone en phase homogène, à savoir quelques dixièmes de millisecondes (voir section 3.4.2.1). Sachant que le coefficient de diffusion de l'oxygène atomique est de l'ordre de $0.08 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, la longueur de diffusion devrait être de l'ordre d'une cinquantaine de microns. La seule possibilité pour être dans ces conditions est que les streamers se propagent en surface. Nous devons donc avoir une propagation par décharges de surface sur les particules du lit fixe.

Une telle explication conduit implicitement à deux conclusions sur l'effet des dépôts de TiO_2 sur la concentration d' O_3 et du taux de conversion de C_2H_2 . En effet, l'augmentation de ces deux grandeurs quand on utilise des billes de $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ peut être attribuée soit à une réactivité de surface de l'oxygène atomique plus faible sur le TiO_2 par rapport à SiO_2 , soit à un changement de régime de décharge avec un passage de décharges de surface à des décharges de volume en présence de dépôts de TiO_2 sur SiO_2 . Nous avons constaté effectivement que le courant change de manière drastique lorsque l'on introduit le TiO_2 . Ceci aurait tendance à indiquer que l'effet du dépôt a lieu sur la dynamique de décharge. Il semble par ailleurs relativement peu probable que la réactivité de l'oxygène atomique soit moins importante sur TiO_2 qui est un oxyde photocatalytique. Nous privilégions donc la seconde hypothèse et attribuons le rôle du TiO_2 à un changement au mécanisme de propagation des décharges.

Une clarification de la situation nécessiterait cependant la mesure du coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique sur tous ces matériaux.

Le lit d' Al_2O_3 présente quant à lui un comportement encore différent par rapport au deux autres. En effet, on a une bonne conversion de l'acétylène et une faible concentration d'ozone avec ces matériaux. Ces deux résultats semblent à priori contradictoires. En effet une faible concentration d' O_3 indiquerait un effet de chimie de surface important sur la concentration d'oxygène atomique. On peut invoquer la même explication de décharge de surface que dans le cas du lit de silice. Notons en outre que la forte porosité de l'alumine devrait augmenter fortement cet effet de surface. De ce fait, on ne peut envisager l'oxydation de l'acétylène qu'à la surface des particules du lit. Le processus de conversion impliquerait alors l'adsorption de l'acétylène qui est ensuite oxydé par l'oxygène atomique. Notons cependant, comme évoqué précédemment, que le fait que le taux de conversion ne dépend pas de la valeur de la porosité tendrait à indiquer que l'oxydation a essentiellement lieu sur la surface extérieure des particules. Des processus d'oxydation en volume semblent peu probables compte tenu des faibles concentrations d'ozone qui indiquent que ce sont les processus de surface qui gouvernent la cinétique de perte des atomes.

Ce point de vue est soutenu par des considérations théoriques (Wang 1999) sur la base des durées de vie moyennes des divers radicaux ($\text{O}(^1\text{D})$, $\text{O}(^3\text{P})$, OH) formés dans les plasmas non-thermiques montre que leur formation dans la phase gazeuse et une migration subséquente (par diffusion de Knudsen) dans le volume de pore est très peu probable (Eliason 1991), (Hibert 1999). C'est pourquoi la présence d'espèces de courte durée de vie dans le système poreux des solides sur une longue période peut s'expliquer ainsi :

- le prolongement de leur vie par des interactions adsorptives avec la surface du solide ou,
- la formation de ces espèces à l'intérieur des pores du solide due à l'existence de champs électriques locaux forts

Une autre explication mettant en avant ces processus de surface a été proposée par Rolland. Ce dernier suggère que c'est l'ozone qui induit une activation de la surface en se décomposant à la surface du solide et dans le volume interne des pores pour former

des espèces plus actives telles que l'oxygène atomique. En effet, il a été montré que la conversion des hydrocarbures sur le lit poreux au sein de la décharge inclut des processus de dissociation de l'ozone avec pour résultat la formation d'oxygène atomique en surface (Roland 2005) :



Suivi d'une réaction de l'hydrocarbure de la phase gazeuse avec l'oxygène de surface :



Ce mécanisme implique une consommation quantitative d'ozone qui doit donc être en plus faible concentration en sortie de réacteur. De ce fait, les résultats obtenus montrent qu'un tel mécanisme ne peut s'appliquer que dans le cas de l'alumine ou la concentration d'ozone est effectivement beaucoup moins importante qu'en absence de lit.

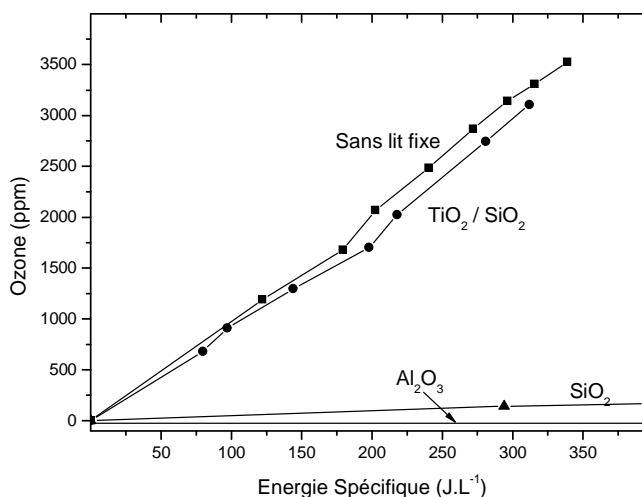


Figure 5-9 Influence de la variation de l'énergie spécifique sur la concentration d'ozone en sortie du réacteur de traitement dans les configurations suivantes : Fil-Cylindre, Fil/cylindre + billes de silice, Fil/cylindre + billes de silice recouverte de TiO₂. Le débit du gaz, composé de N₂ et 20 % d'O₂ est fixé à 100 sccm

5.3 Influence du matériau sur la dégradation et la sélectivité en CO et CO₂

Les résultats précédents et les conclusions correspondantes ont été obtenus à faible énergie. Dans cette partie, nous étendons l'étude à un large domaine d'énergie spécifique. La température de travail, de 300 K, est largement inférieure à la température d'activation des catalyseurs.

5.3.1 Influence de la densité d'énergie sur la concentration d'acétylène en fonction de la nature du matériau du lit fixe

Comme nous l'avons vu précédemment, l'énergie spécifique, exprimée en J.L^{-1} , est un paramètre clé du procédé de dégradation de polluant par plasma à la pression atmosphérique. Ce paramètre contrôle les propriétés électriques du plasma (densité et température électronique), et par suite la production d'espèces réactives (O, OH, O₃, ...).

La Figure 5-10 présente les variations du pourcentage résiduel d'acétylène en fonction de l'énergie spécifique obtenues dans des décharges couronne pulsée en configuration fil cylindre, lit fixe de TiO₂ / SiO₂ et lit fixe de Al₂O₃. On peut remarquer que la décroissance de la fraction résiduelle est logarithmique sauf dans le cas du lit fixe de TiO₂ / SiO₂ où on observe l'existence de deux domaines d'énergies spécifiques avec deux valeurs du coût énergétique. Ce résultat est difficile à expliquer, il peut être dû à une dégradation de la couche de TiO₂ par la décharge et à une évolution vers un lit de silice beaucoup moins performant à haute énergie spécifique. Les résultats montrent en tout cas une amélioration significative du rendement de dégradation quand on utilise un lit fixe d'alumine ou de TiO₂ / SiO₂. Cette amélioration est presque de 40 % sur la valeur du coût énergétique.

La valeur du coût énergétique est de 70 J.L^{-1} avec les billes d'Al₂O₃ de grande porosité. On peut enfin remarquer que le réacteur sans lit fixe présente un coût énergétique

proche, i.e. une centaine de J.L^{-1} de celui composé d'un lit de billes de SiO_2 recouvertes de TiO_2 .

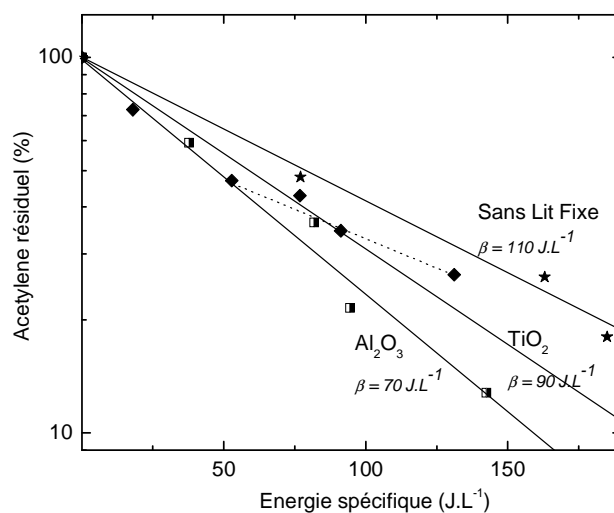


Figure 5-10 Variation du taux d'acétylène résiduel en fonction de l'énergie spécifique et du Lit Fixe. Température = 300 K, Débit = 100 sccm, O_2 = 5%, acétylène = 1000 ppmc

5.3.2 Influence de la densité d'énergie sur la concentration en CO et CO_2 en fonction de la nature du matériau du lit fixe

La sélectivité en CO et CO_2 qui représente les principaux produits d'oxydation est également sensible au matériau utilisé et à la densité d'énergie (Figure 5-11).

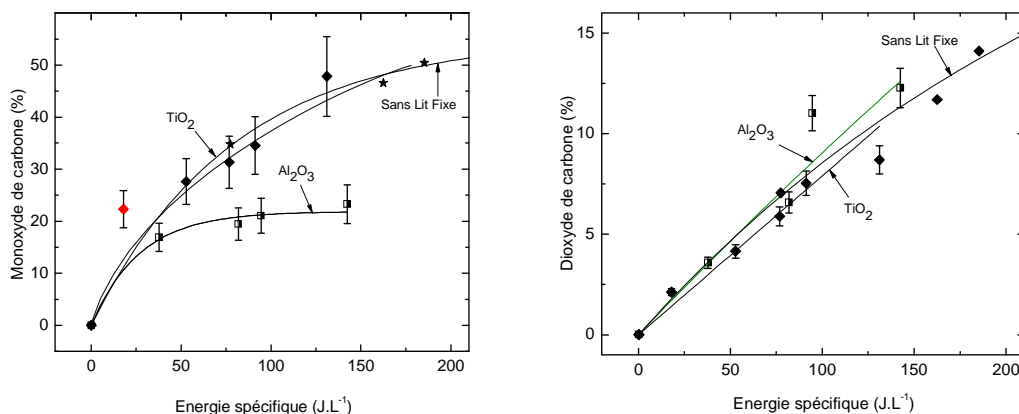


Figure 5-11 Variation du rendement de CO et en CO₂ en fonction de l'énergie spécifique et du Lit Fixe. Température = 300 K, Débit = 100 sccm, O₂ = 5%, C₂H₂ = 1000 ppmc

L'examen des pourcentages de CO et CO₂ dans les effluents en sortie de la cellule de décharge montre que le bilan de carbone est loin d'être bouclé dans le cas des lits d'alumine. En effet les quantités de CO, CO₂ et C₂H₂ identifiées en sortie de cellule de décharge comptent pour à peine 60 % de l'acétylène introduit. Ce défaut de carbone peut provenir de la formation de dépôt. En effet, on a constaté la formation d'une très faible quantité de solide jaune sur les billes d'alumine et en aval du réacteur.

Concernant l'influence du matériau sur les sélectivités de CO et CO₂, on peut souligner qu'un lit de billes d'Al₂O₃ ou de TiO₂ a peu d'influence sur la sélectivité en CO₂ qui augmente linéairement jusqu'à 10 % à haute énergie. Concernant la sélectivité en CO, l'utilisation d'un lit fixe de TiO₂ permet d'atteindre la valeur maximale de CO (i.e. 50 %) identique à la configuration sans lit fixe.

5.4 Influence de la température sur la dégradation de C₂H₂

Tout d'abord, nous avons étudié l'effet de la température sur l'oxydation de C₂H₂ sous décharge électrique dans des lits de γ -Al₂O₃ et de Pt-Al₂O₃. Pour étudier l'influence de la

température sur la cinétique de conversion de C_2H_2 , on place le réacteur dans un four, dont la température peut être réglée de 300 K à 520 K.

La Figure 5-12 présente l'influence de la température sur la dégradation de l'acétylène, en utilisant un lit fixe constitué de billes d' Al_2O_3 de grande porosité. Les expériences sont menées en maintenant constante l'énergie spécifique (i.e. 20 J.L^{-1}). Partant d'une fraction résiduelle de l'ordre de 85% à 300 K, nous observons un premier domaine de température jusqu'à 450 K où la conversion de l'acétylène augmente de manière similaire avec et sans lit d'alumine. Dans ce domaine, la fraction résiduelle de C_2H_2 diminue de 85 à 70 % et l'augmentation du taux de conversion est principalement due à l'augmentation de la température. Entre 450 et 500 K, la fraction résiduelle de C_2H_2 diminue très fortement quand on utilise un lit d'alumine pour atteindre une valeur de 35 % bien inférieure à la valeur de 60 % obtenue sans lit fixe. Cette augmentation de la conversion en présence de lit fixe d'alumine est probablement due à l'activation de l'oxydation catalytique de C_2H_2 au-delà de 450 K.

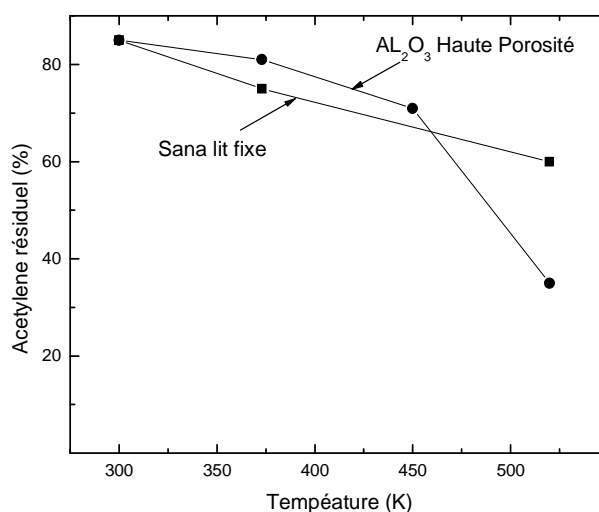


Figure 5-12 Concentration de C_2H_2 en fonction de la température pour Al_2O_3 (GP), énergie spécifique = 20 J.L^{-1}

La Figure 5-13 présente les taux de conversion de l'acétylène obtenus lors de différentes expériences. Partant d'une dégradation en absence de décharge et de lit fixe à une température de 520 K (A) nous avons introduit un lit fixe d'alumine (B), un lit fixe

d'alumine-platine (C), un lit fixe d'alumine-platine avec une décharge de faible énergie (D) puis finalement un lit d'alumine-platine avec une décharge de forte énergie (E) (voir Figure 5-14).

On peut observer que sans décharge plasma et sans lit fixe nous avons une conversion de 25 %, l'utilisation de Al_2O_3 permet d'augmenter la conversion à 50 %, l'utilisation de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pt}$ à 65 %, l'utilisation de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pt}$ en appliquant une décharge de 20 J.L^{-1} à 85 % et l'utilisation de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pt}$ en appliquant une décharge de 50 J.L^{-1} à 90 %

Lorsqu'on augmente l'énergie à 50 J.L^{-1} , le taux de conversion se stabilise autour de 85 %. On peut donc conclure que le plasma améliore l'efficacité de destruction de C_2H_2 , mais doubler l'énergie déposée par le plasma n'apporte pas d'amélioration de la conversion d'acétylène (i.e. 90 %).

Ces résultats montrent donc qu'il n'y a pas d'effet de synergie entre plasma et catalyseur à cette température de 520 K.

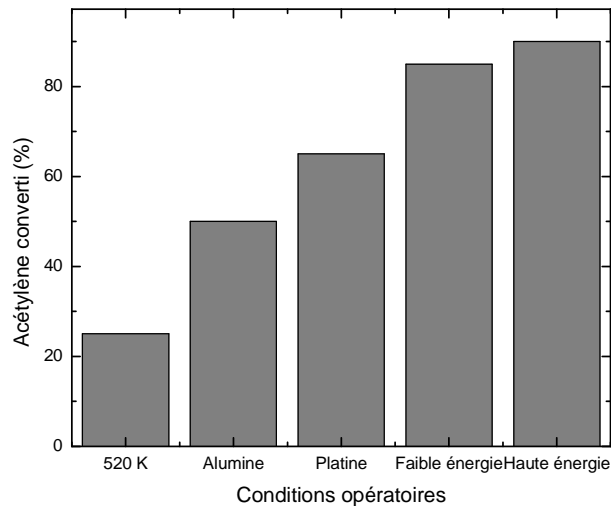


Figure 5-13 Conversion de C_2H_2 en fonction des conditions opératoires : 520 K, 520 K + alumine, 520 K + alumine + platine, 520 K + alumine + platine + 20 J.L^{-1} , 520 K + alumine + platine + 50 J.L^{-1}

La Figure 5-14 nous montre que la quasi-totalité de l'acétylène oxydé conduit à la formation de CO_2 et de nombreux sous produits détectés mais non identifiés par CPG.

Nous n'avons pas détecté de CO en sortie de réacteur dans ces conditions. (Sano 2006) ont suggérés que CO est oxydé par des espèces actives (O^* en majorité et O_2^*) qui se forment à la surface de $Pt-Al_2O_3$ suite à la décomposition de O_3 .

On remarque que lorsqu'on fait circuler dans le réacteur du C_2H_2 avec 5 % d'oxygène, on forme environ 400 ppm de CO_2 . Lorsqu'on active le plasma, on génère environ 600 ppm de CO_2 et doubler l'énergie spécifique ne permet pas d'améliorer la formation de CO_2 .

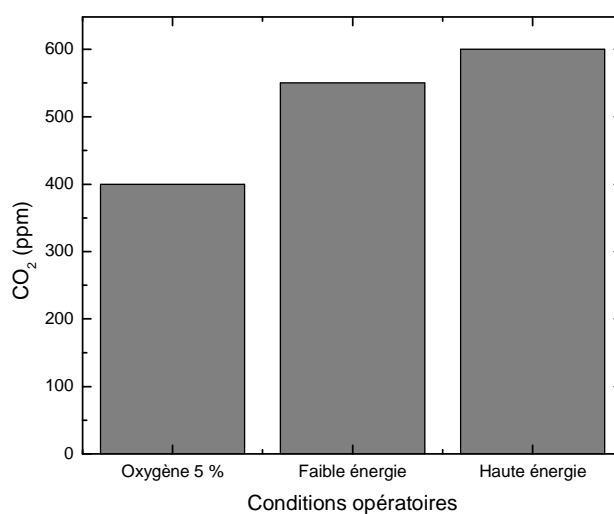


Figure 5-14 Concentration de CO_2 produit lors de la dégradation de l'acétylène sur l'alumine imprégné de platine en fonction des conditions opératoires : 520 K sans oxygène, 520 K avec 5 % d'oxygène, 520 K avec 5 % d'oxygène + 20 $J.L^{-1}$, 520 K avec 5 % d'oxygène + 50 $J.L^{-1}$

5.5 Conclusions

Le fait de travailler avec un matériau adsorbant au sein de la décharge nécessite des temps très longs pour atteindre le régime stationnaire. Ce régime prend place lorsque les concentrations de toutes les espèces ne varient plus en fonction du temps. Cet aspect des choses, s'il n'est pas bien pris en compte, peut conduire à des erreurs importantes sur

l'évaluation de la dégradation. Il peut expliquer les différences entre les résultats obtenus par différentes équipes.

Nous avons montré qu'à faible énergie spécifique l'extraction par la décharge électrique de l'acétylène adsorbé sur l'alumine consiste essentiellement en une désorption de l'acétylène.

La porosité de l'alumine a peu d'influence sur le taux de conversion de l'acétylène et la sélectivité en CO. Elle affecte par contre le taux de production en CO₂, ou du moins la concentration de CO₂ mesurée en sortie de réacteur. Ce résultat pourrait être dû à une adsorption préférentielle de CO₂ dont une grande partie resterait piégée dans le lit. Dans une telle situation, le régime stationnaire ne serait pas établi pour CO₂. Cependant, la concentration de CO₂ reste relativement modérée et cet écart à la stationnarité n'affecterait pas la validité qualitative de nos conclusions.

En présence de silice, la diminution du rendement de conversion de l'acétylène est due à la diminution de la concentration en volume de l'oxygène atomique attestée par une baisse, de plus de 90 % par rapport à une décharge FC, de la concentration d'ozone. Cette réduction d'ozone est le résultat de la recombinaison hétérogène de l'oxygène atomique à la surface de la silice. Cette recombinaison ne peut être dominante dans le bilan d'oxygène atomique que si les micro-décharges générées lors d'un pulse de tension se propagent à la surface des particules du lit fixe.

Le revêtement des billes de SiO₂ par un dépôt de TiO₂ améliore la dégradation de la molécule d'acétylène tout en augmentant la production d'ozone. La seule hypothèse plausible permettant d'expliquer serait un changement du mécanisme de propagation des décharges. En effet, on aurait un passage de décharges de surface à des décharges de volume. Par conséquent, les atomes d'oxygène ne seraient pas recombinaison à la surface des billes et seraient disponibles dans le volume de décharge pour réagir avec l'acétylène et pour former l'ozone.

Les configurations lits fixes d'alumine donnent les meilleurs résultats en termes de conversion d'acétylène. Elles donnent également, comparées à toutes les autres

configurations, les plus faibles concentrations d'ozone. Ces résultats peuvent s'expliquer par deux hypothèses quant aux mécanismes d'oxydation de l'acétylène. Soit l'oxydation de l'acétylène adsorbé à la surface des particules du lit par l'oxygène atomique généré par des décharges de surface sur ces mêmes particules. Soit par chimie-sorption de l'ozone qui génère un site oxygéné actif sur lequel l'acétylène vient réagir.

La température permet d'augmenter fortement la dégradation de l'acétylène en présence d'alumine et plus encore en présence d'alumine recouverte de platine. Le rôle du platine à un effet très positif sur la sélectivité en CO_2 .

L'ensemble des résultats obtenus montre que, à basse température lorsque les catalyseurs ne sont pas actifs, l'utilisation d'une configuration en lit fixe, notamment avec de l'alumine, peut conduire à une amélioration significative de la conversion en acétylène. Cependant à haute température, lorsque la température d'activation du catalyseur est atteinte, on n'observe pas de synergie entre le plasma et le catalyseur.

Conclusions et perspectives

L'objectif essentiel de ce travail de thèse était d'examiner la possibilité d'utiliser les décharges électriques à pression atmosphérique et des systèmes couplant ces décharges avec des matériaux adsorbants ou catalytiques pour la dégradation de différents types d'hydrocarbures. L'application visée concerne la dépollution des gaz d'échappement automobile lors de la phase du démarrage à froid lorsque les catalyseurs sont inactifs.

Nous avons choisi de travailler sur certaines molécules modèles représentatives du mélange complexe d'hydrocarbures que l'on retrouve dans les gaz d'échappement automobile: l'acétylène.

Nous avons ainsi commencé par étudier un hydrocarbure léger : l'acétylène, que l'on retrouve parmi les hydrocarbures imbrûlés et qui est précurseur des suies. Nous avons montré qu'il était possible de l'oxyder quantitativement par des décharges dans des mélanges pauvres en oxygène en utilisant une configuration Fil-Cylindre. Celle-ci permet en effet d'obtenir des taux de dégradation importants de 99 % à 373 K pour des énergies spécifiques de 100 - 150 J.L⁻¹. Dans ce cas, le bilan de carbone est bouclé aux alentours de 90 %, CO et CO₂ étant les principaux produits d'oxydation.

Nous avons également considéré l'oxydation d'autres hydrocarbures légers, de structures différentes : l'éthylène et l'éthane. L'objectif ici était d'examiner comment l'efficacité de dégradation d'hydrocarbures par décharge électrique variait en fonction de la nature de la liaison chimique. L'éthylène et l'éthane présentent quasiment la même valeur de coûts énergétiques de dégradation. Celle-ci est deux fois supérieure à celle de l'acétylène.

Le modèle de Yan permettant de prédire le coût énergétique β d'élimination d'un hydrocarbure par oxydation des atomes d'oxygène est validé dans le cas de l'acétylène. En revanche, dans le cas de l'éthylène et de l'éthane, ce modèle n'est plus valide et laisse envisager des voies d'oxydation différentes de celle de l'acétylène. En particulier

la hiérarchie des coûts énergétiques n'est pas en accord avec celles des constantes cinétique de l'oxygène atomique sur les hydrocarbures.

Nous avons montré que la principale voie d'élimination de l'acétylène est l'oxydation de celui-ci avec l'oxygène atomique. Les produits majoritaires issus de cette oxydation sont le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. D'autres intermédiaires stables sont également formés, i.e. le formaldéhyde et le cétène. Une analyse de la cinétique d'oxydation sous décharge électrique a montré que la décharge se comporte comme un générateur d'oxygène atomique dans le cas de la dégradation de l'acétylène. Une telle conclusion semble moins évidente dans le cas de la dégradation de l'éthane et de l'éthylène. L'analyse cinétique montre également que les variations de la concentration d'ozone et de la densité cumulée d'oxygène atomique en fonction des paramètres de contrôle du procédé sont assez bien corrélée sauf dans le cas où on fait varier la concentration en acétylène du gaz de charge. Ce résultat donne l'opportunité d'utiliser l'ozone comme traceur de l'oxygène atomique dans un grand nombre de situations.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la dégradation de molécules aromatiques. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au cas du naphthalène et du toluène. Les expériences avec une décharge non thermique à pression atmosphérique dans la configuration FC ont montré qu'il était tout à fait possible de dégrader à plus de 99 % le naphthalène et les deux-tiers du toluène. Ces taux de conversion sont atteints pour des énergies spécifiques de l'ordre de 150 J.L^{-1} . Les produits de dégradation de ces hydrocarbures sont en majeure partie composés de CO, CO₂ et un dépôt constitué de différentes formes phtaliques. Ces produits sont similaires à ceux obtenus par ozonolyse du pyrène. Le taux de gazéification le plus important obtenu par ces systèmes est de l'ordre de 50 – 60 %. Nous avons montré que le solide résultant du traitement du naphthalène ou du toluène par décharge et déposé sur les particules de verre peut être converti en CO₂ / CO par oxydation catalytique en utilisant un double-lit verre-alumine.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons étudié l'oxydation de l'acétylène par des décharges réalisées en configuration Fil-Cylindre dans un lit fixe de particules. Nous avons montré que la nature du matériau du lit fixe pouvait affecter les performances du procédé d'oxydation en influençant le mécanisme de propagation ou par le biais de la

chimie de surface. Certains matériaux comme la silice conduisent à une faible conversion de l'acétylène et une faible concentration d'ozone. Ce résultat est expliqué par une recombinaison de surface de l'oxygène atomique, espèce à l'origine de la formation de l'ozone et de la dégradation de l'acétylène. Nous avons montré que le revêtement des billes de SiO_2 par un dépôt de TiO_2 améliore la dégradation de la molécule d'acétylène tout en augmentant la production d'ozone. On constate que dans ce cas, c'est la nature du matériau en surface des particules du lit qui affecte le mécanisme de propagation des décharges. En effet, on aurait un passage de décharges de surface à des décharges de volume. Par conséquent, les atomes d'oxygène ne seraient pas recombinaison à la surface des billes et seraient disponibles dans le volume de décharge pour réagir avec l'acétylène et pour former l'ozone.

Les configurations lits fixes d'alumine donnent les meilleurs résultats en terme de conversion d'acétylène. Elles donnent également, comparées à toutes les autres configurations, les plus faibles concentrations d'ozone. Nous avons donc là encore un comportement différent que nous avons expliqué en avançant deux hypothèses quant aux mécanismes d'oxydation de l'acétylène. Soit l'oxydation de l'acétylène adsorbé à la surface des particules du lit par l'oxygène atomique généré par des décharges de surface sur ces mêmes particules. Soit par chimisorption de l'ozone qui génère un site oxygéné actif sur lequel l'acétylène vient réagir.

L'ensemble des résultats obtenus montrent que, à basse température lorsque les catalyseurs ne sont pas actifs, l'utilisation d'une configuration en lit fixe, notamment avec de l'alumine, peut conduire à une amélioration significative de la conversion en acétylène. Cependant à haute température, lorsque les catalyseurs sont activés, on n'observe pas de synergie entre le plasma et le catalyseur.

Les perspectives pour les travaux à venir sont d'étudier l'influence du matériau sur la physique des décharges à l'aide de techniques comme l'imagerie rapide ou bien encore la spectroscopie. Il serait intéressant d'étudier également l'interaction matériau-plasma d'un point de vue chimique en terme de réactions de surface (adsorption, formations d'espèces actives, recombinaison...).

Ces analyses ne pouvant être effectuées à haute pression, ces études devront être réalisées à basse pression. Cependant, la difficulté ici résidera dans la fidélité de la transcription des phénomènes basse pression / haute pression.

Bibliographie

- (2007). "Chemical Kinetics Database on the WEB." 2007, from <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>.
- ADEME. (2007). from <http://www2.ademe.fr>.
- Aggadi, N. (2006). Etude de la réactivité de suies modèles de n- Hexane sous décharge couronne pulsée à pression atmosphérique, Université Paris 13.
- Aggadi, N., X. Duten, P. Marteau, et al. (2006). "n-hexane soot oxidation reactivity in N/O and N/O/NO atmospheric pressure pulsed corona discharges." The European Physical Journal Applied Physics **36**: 11.
- Alvarez, R. A. M., C.B. (1994). "Absolute yields of CO, CO₂, and H₂CO from the reaction CH₂(X 3B1) + O₂ by IR diode laser flash kinetic spectroscopy." J. Phys. Chem. **98**: 10.
- Arnold, T. E. et S. Sabate (1997). Study to define cold and hot start emissions final investigative report, General Motors Powertrain Division los Angeles Vehicle Emission Laboratory California Air Resources Board: 65.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, et al. (1997). "Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: supplement V, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry." J. Phys. Chem. Ref. Data **26**: 491.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, et al. (2003). "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Part 1 - gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species." Atmospheric Chemistry and Physics Discussions **3**: 30.
- Avery, H. E. et R. J. Cvetanovic (1968). "Mercury-Photosensitized Decomposition of Ketene as a Source of Triplet Methylene." The Journal of Chemical Physics **48**(1): 380-391.
- Ayrault, C., J. Barrault, N. Blin-Simiand, et al. (2004). "Oxidation of 2-heptanone in air by a DBD-type plasma generated within a honeycomb monolith supported Pt-based catalyst." Catalysis Today **89**(1-2): 75-81.
- Baulch, D. L., C. J. Cobos, R. A. Cox, et al. (1992). "Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling." Journal of Physical and Chemical Reference Data **21**(3): 411-734.
- Belot, G. (2005). Les techniques de dépollution des moteurs, Audition publique à l'Assemblée Nationale.

- Bernal-Martinez, A. (2005). Elimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans les boues d'épuration par couplage ozonation – digestion anaérobie, Université Montpellier II.
- Blin-Simiand, N., F. Jorand, Z. Belhadj-Miled, et al. (2007). "Influence of temperature on the removal of toluene by dielectric barrier discharge." International Journal of Plasma, Environmental Science and Technology **1**(1).
- Bogaerts, A., E. Neyts, R. Gijbels, et al. (2002). "Gas discharge plasmas and their applications." Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **57**(4): 609-658.
- Braithwaite, N. S. J. (2000). "Introduction to gas discharges." Plasma Source Science and Technology **9**: 11.
- Breen, J. E. et G. P. Glass (1970). "The reaction of the hydroxyl radical with acetylene." International Journal of Chemical Kinetics **3**: 9.
- Brooks, J. N., Z. Wang, D. N. Ruzic, et al. (1999). Hydrocarbon Rate Coefficients For proton and Electron Impact ionization, Dissociation and Recombination in a Hydrogen Plasma, Argonne National Laboratory: 32.
- Burgos, N., M. Paulis, M. Mirari Antxustegi, et al. (2002). "Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al₂O₃/Al monoliths." Applied Catalysis B: Environmental **38**(4): 251-258.
- Capitelli, M., C. M. Ferreira, B. F. Gordiets, et al. (2000). Plasma kinetics in atmospheric gases. Berlin, Springer-Verlag.
- Chang, C.-L., H. Bai et S.-J. Lu (2005). "Destruction of Styrene in an Air Stream by Packed Dielectric Barrier Discharge Reactors." Plasma Chemistry and Plasma Processing **25**(6): 17.
- Chang, C.-L. et T.-S. Lin (2005). "Decomposition of Toluene and Acetone in Packed Dielectric Barrier Discharge Reactors." Plasma Chemistry and Plasma Processing **25**(3): 17.
- Chen, I. C. et C. B. Moore (1990). "Photofragmentation of ketene to CH₂(~X3B1) + CO. 1. Barrier height and dissociation rate constant." J. Phys. Chem. **94**(1): 263-269.
- Conrads, H. et M. Schmidt (2000). "Plasma generation and plasma sources." Plasma Sources Science and Technology **9** 4
- Cvetanovic, R. J. (1987). "Evaluated chemical kinetic data for the reactions of atomic oxygen O(3P) with unsaturated hydrocarbons." J. Phys. Chem. Ref. Data **16**.
- Demidiouk, V., S. I. Moon et J. O. Chae (2003). "Toluene and butyl acetate removal from air by plasma-catalytic system." Catalysis Communications **4**(2): 51-56.

- Dombrowsky, C. W., H.Gg. (1992). "Investigation of the $^3\text{CH}_2 + \text{O}_2$ reaction in shock waves." Ber. Bunsenges. Physical Chemistry **96**.
- Dorai, R. (2000). Modeling of Plasma Remediation of NO_x Using Global Kinetic Models Accounting for Hydrocarbons, University of Illinois.
- Dorai, R. (2002). Modeling of Atmospheric Pressure Plasma Processing of Gases and Surfaces, University of Illinois at Urbana-Champaign: 265.
- Duval, A. et A. Bouquillon. "La microscopie électronique à balayage." 2007, from <http://www.culture.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb.htm>.
- Eichwald, O., N. A. Guntoro, M. Yousfi, et al. (2002). "Chemical kinetics with electrical and gas dynamics modelization for NO_x removal in an air corona discharge." Journal of Physics D: Applied Physics **35**: 5.
- Eliason, B.-Y. (1991). "Nonequilibrium volume plasma chemical processing." IEEE Transactions on Plasma Science **19**: 15.
- Enjalbert, P. (2005). Moteurs diesel et pollution atmosphérique en espace confiné. Hygiène et sécurité du travail. C. d. n. documentaires, INRS.
- EPA. "Environmental Protection Agency AP 42." 2006, from www.epa.gov.
- Frank, P., Bhaskaran, K.A., et al. (1988). "Acetylene oxidation: The reaction $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}$ at high temperatures." Symposium International Combustion Processes **21**.
- Fridman, A., A. Chirokov et A. Gutsol (2005). "Non-thermal atmospheric pressure discharges " Journal of Physics D: Applied Physics **38**: 2.
- Fujimoto, G. T., M. E. Umstead et M. C. Lin (1982). "Dynamics of CO formation in the photodissociation of HNCO and CH₂CO at 193nm." Chemical Physics **65**(2): 197-203.
- Futamura, S., A. Zhang, H. Einaga, et al. (2002). "Involvement of catalyst materials in nonthermal plasma chemical processing of hazardous air pollutants." Catalysis Today **72**(3-4): 259-265.
- Gaedtke, H., Glaenzer, K. Hippler, et al. (1973). "Addition Reactions of Oxygen Atoms at High Pressures." International Symposium on Combustion Processes **14**.
- Gandhi, H. S., G. W. Graham et R. W. McCabe (2003). "Automotive exhaust catalysis." Journal of Catalysis **216**(1-2): 433-442.
- Gentile, A. C. (1995). Kinetic Processes and Plasma Remediation of Toxic Gases, University of Illinois at Urbana-Champaign.
- Gordon, S. A., A. R. Chughtai et D. M. Smith (2000). Revisiting iodometric estimation as a reference method for ozone in laboratory gas streams, American Laboratory.

- Griggs, J. D. et J. M. Meek (1954). High voltage laboratory technique, Butterworths scientific publications.
- Guaïtella, O. (2006). Nature de la synergie plasma-photocatalyseur pour la destruction l'un composé organique volatil type : l'acétylène, Ecole Polytechnique: 328.
- Guibet, J. C. (1997). Carburants et moteurs.
- Hassouni, K., F. Massines et J.-M. Pouvesle (2004). Plasmas hors-équilibre à des pressions atmosphériques. Saint-Etienne.
- Herrmann, J.-M. (1999). "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants." Catalysis Today **53**(1): 115-129.
- Herrmann, J. M. (1995). "Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems." Catalysis Today **24**(1-2): 157-164.
- Herron, J. T. et D. S. Green (2001). "Chemical Kinetics Database and Predictive Schemes for Nonthermal Humid Air Plasma Chemistry. Part II. Neutral Species Reactions." Plasma Chemistry and Plasma Processing **21**(3): 459-481.
- Hibert, C. (1999). "[OH(X)] measurements by resonant absorption spectroscopy in a pulsed dielectric barrier discharge." Journal of Applied Physics **85**: 6.
- Holzer, F., F. D. Kopinke et U. Roland (2005). "Influence of Ferroelectric Materials and Catalysts on the Performance of Non-Thermal Plasma (NTP) for the Removal of Air Pollutants." Plasma Chemistry and Plasma Processing **25**(6): 17.
- Holzer, F., U. Roland et F. D. Kopinke (2002). "Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds: Part 1. Accessibility of the intra-particle volume." Applied Catalysis B: Environmental **38**(3): 163-181.
- Kang, M., B.-J. Kim, S. M. Cho, et al. (2002). "Decomposition of toluene using an atmospheric pressure plasma/TiO₂ catalytic system." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **180**(1-2): 125-132.
- Kaspar, J., P. Fornasiero et N. Hickey (2003). "Automotive catalytic converters: current status and some perspectives." Catalysis Today **77**(4): 419-449.
- Khacef, A. (2005). Plasma et catalyse pour la dépollution. Saint-Etienne.
- Kim, H.-H. (2004). "Nonthermal Plasma Processing for Air-Pollution Control: A Historical Review, Current Issues, and Future Prospects." Plasma Processes and Polymers **1**(2): 91-110.

- Kim, H.-H., A. Ogata et S. Futamura (2005). "Atmospheric plasma-driven catalysis for the low temperature decomposition of dilute aromatic compounds." Journal of Physics D: Applied Physics **38**: 8.
- Kim, H. H. (2003). "Plasma-driven catalyst processing packed with photocatalyst for gas-phase benzene decomposition." Catalysis Communications **4**: 5.
- Kossyi, I. A., A. Y. Kostinsky, A. A. Matveyev, et al. (1992). "Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures " Plasma Sources Science and Technology **1**
- Krasnoperov, L., L. Krishtopa et J. Bozzelli (1996). "Study of volatile organic compounds destruction by dielectric barrier corona discharge." Journal of Advanced Oxidation Technologies **2**: 9.
- Lee, B.-Y., S.-H. Park, S.-C. Lee, et al. (2004). "Decomposition of benzene by using a discharge plasma-photocatalyst hybrid system." Catalysis Today **93-95**: 769-776.
- Lee, H. M. et M. B. Chang (2001). "Gas-Phase Removal of Acetaldehyde via Packed-Bed Dielectric Barrier Discharge Reactor." Plasma Chemistry and Plasma Processing **21**(3): 15.
- Loeb, L. B. (1965). Electrical Coronas, their basic physical machanisms, University of California press.
- McAdams, R. (2001). "Prospects for non-thermal atmospheric plasmas for pollution abatement " Journal of Physics D: Applied Physics **34**: 18.
- Mok, Y. S., C. M. Nam, M. H. Cho, et al. (2002). "Decomposition of volatile organic compounds and nitric oxide by nonthermal plasma discharge processes." IEEE Transactions on Plasma Science **30**(2): 9.
- Nguyen, T. L. V., L.; Peeters, J. (2006). "Quantum chemical and theoretical kinetics study of the O(P-3)+C2H2 reaction: A multistate process." J. Phys. Chem. A: 10.
- Osborn, D. L. (2003). "The Reaction of HCCO + O₂: Experimental Evidence of Prompt CO₂ by Time-Resolved Fourier Transform Spectroscopy." The Journal of Physical Chemistry A **107**: 5.
- Penetrante B. M., Hsiao M. C., Bardsley J. N., et al. (1996). "Electron beam and pulsed corona processing of volatile organic compounds in gas streams." Pure and Applied Chemistry **62**(5).
- Penetrante, B. M., M. C. Hsiao, J. N. Bardsley, et al. (1996). Comparison of nonthermal plasma techniques for abatment of colatile organic compounds and nitrogen oxides. Emerging Solutions to VOC & Air Toxics Control Conference, clearwater beach, Florida.

- Pinchon, P. (2003). Futures évolutions des motorisations dans l'automobile, Institut Française du Pétrole: 15.
- Popescu, M. (1998). Analyse et traitement physicochimique des rejets atmosphériques industriels (Emissions, fumées, odeurs et poussières).
- Raether, H. (1964). Electron avalanches and beakdown in gases. Londres, Butterworths scientific publications.
- Roland, U., F. Holzer et F. D. Kopinke (2002). "Improved oxidation of air pollutants in a non-thermal plasma." Catalysis Today **73**(3-4): 315-323.
- Roland, U., F. Holzer et F. D. Kopinke (2005). "Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds: Part 2. Ozone decomposition and deactivation of γ -Al₂O₃." Applied Catalysis B: Environmental **58**(3-4): 217-226.
- Rosocha, L. A. et A. Korzekwa (1999). Journal of Advanced Oxidation Technologies **4**.
- Rousseau, A., O. Guaitella, L. Gatilova, et al. (2007). "Measurement of the C₂H₂ destruction kinetics by infrared laser absorption spectroscopy in a pulsed low pressure dc discharge." Journal of Physics D: Applied Physics: 7.
- Rousseau, A., O. Guaitella, J. Ropcke, et al. (2004). "Combination of a pulsed microwave plasma with a catalyst for acetylene oxidation." Applied Physics Letters **85**(12): 2199-2201.
- Sano, T., N. Negishi, E. Sakai, et al. (2006). "Contributions of photocatalytic/catalytic activities of TiO₂ and γ -Al₂O₃ in nonthermal plasma on oxidation of acetaldehyde and CO." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **245**(1-2): 235-241.
- Schmitz, T., D. Hassel et F.-J. Weber (2000). "Determination of VOC-components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars." Atmospheric Environment **34**(27): 4639-4647.
- Sieck, L. W., J. T. Heron et D. S. Green (2000). "Chemical Kinetics Database and Predictive Schemes for Humid Air Plasma Chemistry. Part I: Positive Ion-Molecule Reactions." Plasma Chemistry and Plasma Processing **20**(2): 235-258.
- Sigmond, R. S. (1984). "The Residual Streamer Channel : return strokes and secondary streamer." Journal of Applied Physics **56**(5): 16.
- Smulders, E. H. W. M., B. E. J. M. Van Heesch et S. S. V. B. Van Paasen (1998). "Pulsed power corona discharges for air pollution control." IEEE Transactions on Plasma Science **32**: 7.

- Tendero, C., C. Tixier, P. Tristant, et al. (2006). "Atmospheric pressure plasmas: A review." Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **61**(1): 2-30.
- Thevenet, F., O. Guaitella, E. Puzenat, et al. (2007). "Oxidation of acetylene by photocatalysis coupled with dielectric barrier discharge." Catalysis Today **122**(1-2): 186-194.
- Tsang, W. et R. F. Hampson (1986). "Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds." J. Phys. Chem. Ref. Data **15**.
- Van Durme, J., J. Dewulf, W. Sysmans, et al. (2007). "Efficient toluene abatement in indoor air by a plasma catalytic hybrid system." Applied Catalysis B: Environmental **74**(1-2): 161-169.
- Van Durme, J., J. Dewulf, W. Sysmans, et al. (2007). Plasma based toluene abatement in indoor air: removal efficiency and degradation pathways. 28th ICPIG, Prague, Czech Republic.
- Vercammen, K. et A. Berezin (1997). "Non-thermal plasma techniques for the reduction of Volatile Organic Compounds in air streams : a critical review." Journal of Advanced Oxidation Technologies **2**(2): 18.
- Vollhardt, P.-C., N.-E. Schore et P. Depovere (2004). Traité de chimie organique.
- Vorontsova, A. V. (1999). "Influence of the form of photodeposited platinum on titania upon its photocatalytic activity in CO and acetone oxidation." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **125**: 5.
- Wang, Y.-F. (1999). "Decomposition of Dichlorodifluoromethane by Adding Hydrogen in a Cold Plasma System." Environmental Science and Technologies **33**: 7.
- Whitehead, J. C. (2007). Non-thermal plasma technology for environmental clean-up. 3rd International Congress on Cold Atmospheric Pressure Plasmas : Sources and Applications, Ghent, Belgium.
- Yan, K., E. J. M. v. Heesch, A. J. M. Pemen, et al. (2001). "From Chemical Kinetics to Streamer Corona Reactor and Voltage pulse Generator." Plasma Chemistry and Plasma Processing **21**(1): 31.
- Yao, J.-J., Z.-H. Huang et S. J. Masten (1998). "The ozonation of benz[a]anthracene: pathway and product identification." Water Research **32**(11): 3235-3244.

Annexes

Nomenclature	Identification des nombres	Relation utilisée pour calculer la constant de vitesse	Référence
01	Voir fichier avec l'extension « .dat »		
12		$k = k_0 T_e^n$ k_0 : constant de vitesse à 300 K ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) T_e : Température des électrons (K)	
11	1 ^{er} nombre : K_0 2 ^{ème} nombre : n 3 ^{ème} nombre : $-E_a / R$	$k = k_0 T^n e^{\frac{E_a}{RT}}$ k_0 : constant de vitesse à 300 K ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) T : Température (K) E_a : Energie d'activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	
2 1	1 ^{er} nombre : K_0 2 ^{ème} nombre : constante D 3 ^{ème} nombre : aucun paramètre	$k = k_0 \left(D \left(\frac{T}{300} \right)^{-0,5} + 0,62 \right)$	(Sieck 2000)
3 1	1 ^{er} nombre : K_0 / A 2 ^{ème} nombre : constante D 3 ^{ème} nombre : constante B	$k = \frac{k_0}{A} \left(D \left(\frac{T}{300} \right)^{-0,5} + 0,62 \right) e^{\frac{B}{T}}$	(Sieck 2000)

Nomenclature	Identification des nombres	Relation utilisée pour calculer la constant de vitesse	Référence
4 1	<p>Ligne 1 :</p> <p>1^{er} nombre : K_0</p> <p>2^{ème} nombre : n</p> <p>3^{ème} nombre : $-Ea / R$</p> <p>Ligne 2 :</p> <p>1^{er} nombre : K_0</p> <p>2^{ème} nombre : aucun paramètre</p> <p>3^{ème} nombre : aucun paramètre</p> <p>Ligne 3 :</p> <p>1^{er} nombre : aucun paramètre</p> <p>2^{ème} nombre : n'</p> <p>3^{ème} nombre : $-Ea' / R$</p>	<p>Limite basse pression :</p> $k = k_0 T^n e^{\frac{Ea}{RT}}$ <p>Limite haute pression :</p> $k = k_\infty T^{n'} e^{\frac{Ea'}{RT}}$	(Herron 2001)

ESPECES

Nomenclature	Identification	Nomenclature	Identification
n2	N ₂	h5o2+	H ₃ O ⁺ (H ₂ O)
n2*	N ₂ (A ³ Σ _U ⁺)	h7o3+	H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₂
n2**	N ₂ (A ₁ ¹ Σ _U ⁻)	h9o4+	H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₃
n	N	xho5+	H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₄
n*	N (² D _{5/2}) ET N (² D _{3/2})	xh3o6+	H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₅
n**	N (² P _{1/2}) ET N (² P _{3/2})	xh5o7+	H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₆
o2	O ₂	h2no2+	NO ⁺ (H ₂ O)
o2*	O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺)	h4no3+	NO ⁺ (H ₂ O) ₂
o3	O ₃	h6no4+	NO ⁺ (H ₂ O) ₃
o	O	h2o3+	O ₂ ⁺ (H ₂ O)
o*	O (¹ D ₂)	h2no+	N ⁺ (H ₂ O)
no	NO	h4no2+	N ⁺ (H ₂ O) ₂
no2	NO ₂	ho+	HO ⁺
no3	NO ₃	n2h+	N ₂ H ⁺
n2o	N ₂ O	hno+	HNO ⁺
n2o5	N ₂ O ₅	ch	CH
n2+	N ₂ ⁺	ch2	CH ₂
n4+	N ₄ ⁺	ch3	CH ₃
n+	N ⁺	ch4	CH ₄
o2+	O ₂ ⁺	c2h2	C ₂ H ₂
o+	O ⁺	c2h3	C ₂ H ₃
o2-	O ₂ ⁻	c2h4	C ₂ H ₄
o-	O ⁻	cho	CHO
no+	NO ⁺	ch2o	CH ₂ O
no2+	NO ₂ ⁺	ch3oi1	CH ₂ OH
o4+	O ₄ ⁺	ch3oi2	CH ₃ O
co	CO	ch4o	CH ₃ OH
co2	CO ₂	c2ho	CHCO

Nomenclature	Identification	Nomenclature	Identification
h2	H ₂	c2h2o	CH ₂ CO
h	H	c2h3oi1	OXIRANYL
h-	H ⁻	c2h3oi2	CH ₃ CO
h+	H ⁺	c2h3oi3	CHCHOH
ho	HO	c2h3oi4	CH ₂ CHO
ho2	HO ₂	c2h4oi1	CH ₃ CHO
h2o	H ₂ O	c2h4oi2	OXIRANE
h2o2	H ₂ O ₂	ch3o2	CH ₃ O ₂
hn	HN	c2ho2	COCHO
hno	HNO	c2h2o2	CHOCHO
hno2	HNO ₂	c2h4o2	CH ₃ COOH
hno3	HNO ₃	c2h6o2	OHCH ₂ CH ₂ OH
hno4	HNO ₄	c2h3o3	CH ₃ COOO
h2o+	H ₂ O ⁺	c2h4o3	CH ₃ COOOH
h3o+	H ₃ O ⁺		

REACTIONS

R1

$n + o_2 \Rightarrow no + o$

1 1

0.44D-11 0.0D+00 3220.0D+00

R2

$2n + o_2 \Rightarrow n_2 + o_2$

1 1

0.830D-33 0.0D+00 -500.0D+00

R3

$2n + n_2 \Rightarrow 2n_2$

1 1

0.830D-33 0.0D+00 -500.0D+00

R4

$n + no \Rightarrow n_2 + o$

1 1

0.105D-11 0.5D+00 0.0D+00

R5

$n + no_2 \Rightarrow n_2 + 2o$

1 1

0.910D-12 0.0D+00 0.0D+00

R6

$n + no_2 \Rightarrow 2no$

1 1

0.23D-11 0.0D+00 0.0D+00

R7

$2o + n_2 \Rightarrow o_2 + n_2$

R211

$n + ho \Rightarrow no + h$

1 1

4.7D-11 0.0D+00 0.0D+00

R212

$n + ho_2 \Rightarrow no + ho$

1 1

2.2D-11 0.0D+00 0.0D+00

R213

$h + hn \Rightarrow n + h_2$

1 1

1.7D-11 0.0D+00 0.0D+00

R214

$h + o_3 \Rightarrow ho + o_2$

1 1

1.4D-10 0.0D+00 470.0D+00

R215

$h + ho_2 \Rightarrow ho + ho$

1 1

8.1D-11 0.0D+00 0.0D+00

R216

$h + hno \Rightarrow h_2 + no$

1 1

3.0D-11 0.0D+00 500.0D+00

R217

$h + hno_2 \Rightarrow h_2 + no_2$

1 1
 0.276D-34 0.0D+00 -720.0D+00
 R8
 $2o + o2 \Rightarrow 2o2$
 1 1
 0.245D-30 -0.63D+00 0.0D+00
 R9
 $o + o2 + n2 \Rightarrow o3 + n2$
 1 1
 0.558D-28 -2.0D+00 0.0D+00
 R10
 $o + 2o2 \Rightarrow o3 + o2$
 1 1
 0.862D-30 -1.25D+00 0.0D+00
 R11
 $o + o3 \Rightarrow 2o2$
 1 1
 0.200D-10 0.0D+00 0.2300D+04
 R12
 $o + n + o2 \Rightarrow no + o2$
 1 1
 0.176D-30 -0.500D+00 0.0D+00
 R13
 $o + n + n2 \Rightarrow no + n2$
 1 1
 0.176D-30 -0.500D+00 0.0D+00
 R14
 $o + no + o2 \Rightarrow no2 + o2$
 1 1
 0.269D-26 -1.80D+00 0.0D+00
 R15
 $o + no + n2 \Rightarrow no2 + n2$
 1 1
 0.345D-26 -1.80D+00 0.0D+00
 R16
 $o + no2 \Rightarrow no + o2$
 1 1
 0.326D-11 0.18D+00 0.0D+00
 R17
 $o + no2 + o2 \Rightarrow no3 + o2$
 1 1
 0.725D-27 -2.0D+00 0.0D+00
 R18
 $o + no2 + n2 \Rightarrow no3 + n2$
 1 1
 0.558D-28 -2.0D+00 0.0D+00
 R19

1 1
 2.0D-11 0.0D+00 3700.0D+00
 R218
 $h + no2 \Rightarrow ho + no$
 1 1
 4.0D-10 0.0D+00 340.0D+00
 R219
 $no + ho2 \Rightarrow ho + no2$
 1 1
 3.4D-12 0.0D+00 -270.0D+00
 R220
 $no + hno \Rightarrow ho + n2o$
 1 1
 4.9D-19 0.0D+00 0.0D+00
 R221
 $hn + no \Rightarrow h + n2o$
 1 1
 5.0D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R222
 $hn + o2 \Rightarrow ho + no$
 1 1
 9.8D-15 0.0D+00 0.0D+00
 R223
 $hn + ho \Rightarrow h2 + no$
 1 1
 8.0D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R224
 $ho + h2 \Rightarrow h2o + h$
 1 1
 7.7D-12 0.0D+00 2100.0D+00
 R225
 $ho + o3 \Rightarrow ho2 + o2$
 1 1
 1.9D-12 0.0D+00 1000.0D+00
 R226
 $ho + ho \Rightarrow h2o + o$
 1 1
 4.2D-12 0.0D+00 240.0D+00
 R227
 $ho + ho2 \Rightarrow h2o + o2$
 1 1
 4.8D-11 0.0D+00 -250.0D+00
 R228
 $ho + h2o2 \Rightarrow h2o + ho2$
 1 1
 2.9D-12 0.0D+00 160.0D+00
 R229

$\text{o} + \text{no3} \Rightarrow \text{o2} + \text{no2}$
 1 1
 0.10D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R20
 $\text{o3} + \text{n} \Rightarrow \text{no} + \text{o2}$
 1 1
 0.200D-15 0.0D+00 0.0D+00
 R21
 $\text{o3} + \text{no} \Rightarrow \text{o2} + \text{no2}$
 1 1
 0.180D-11 0.0D+00 0.137D+04
 R22
 $2\text{no} + \text{o2} \Rightarrow 2\text{no2}$
 1 1
 0.140D-37 0.0D+00 0.0D+00
 R23
 $\text{no} + \text{o} \Rightarrow \text{o2} + \text{n}$
 1 1
 0.139D-36 0.0D+00 0.194D+05
 R24
 $\text{no} + \text{no3} \Rightarrow 2\text{no2}$
 1 1
 0.300D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R25
 $\text{no2} + \text{o3} \Rightarrow \text{no3} + \text{o2}$
 1 1
 0.120D-12 0.0D+00 0.245D+04
 R26
 $2\text{no3} \Rightarrow 2\text{no2} + \text{o2}$
 1 1
 0.750D-11 0.0D+00 0.300D+04
 R27
 $\text{o} + \text{n2} \Rightarrow \text{no} + \text{n}$
 1 1
 0.106D-05 -1.000D+00 0.384D+05
 R28
 $\text{no} + \text{no3} \Rightarrow 2\text{no} + \text{o2}$
 1 1
 0.271D-10 -0.230D+00 0.947D+03
 R29
 $\text{n} + \text{no2} \Rightarrow \text{n2} + \text{o2}$
 1 1
 0.700D-12 0.0D+00 0.0D+00
 R30
 $\text{n2} + \text{o2} \Rightarrow 2\text{n} + \text{o2}$
 1 1
 0.116D-01 -1.600D+00 0.113D+06

$\text{ho} + \text{hno} \Rightarrow \text{h2o} + \text{no}$
 1 1
 8.0D-11 0.0D+00 500.0D+00
 R231
 $\text{ho} + \text{hno3} \Rightarrow \text{h2o} + \text{no3}$
 1 1
 1.5D-13 0.0D+00 0.0D+00
 R232
 $\text{ho} + \text{no3} \Rightarrow \text{ho2} + \text{no2}$
 1 1
 2.0D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R233
 $\text{ho2} + \text{ho2} \Rightarrow \text{h2o2} + \text{o2}$
 1 1
 2.2D-13 0.0D+00 -600.0D+00
 R234
 $\text{ho2} + \text{o3} \Rightarrow \text{ho} + 2\text{o2}$
 1 1
 1.4D-14 0.0D+00 600.0D+00
 R235
 $\text{ho2} + \text{no3} \Rightarrow \text{o2} + \text{no2} + \text{ho}$
 1 1
 4.0D-12 0.0D+00 0.0D+00
 R236
 $\text{hno} + \text{no2} \Rightarrow \text{hno2} + \text{no}$
 1 1
 1.0D-12 0.0D+00 200.0D+00
 R237
 $\text{n2o5} + \text{h2o} \Rightarrow 2\text{hno3}$
 1 1
 2.5D-22 0.0D+00 0.0D+00
 R238
 $\text{h} + \text{o2} \Rightarrow \text{ho2}$
 4 1
 5.40D-32 -1.8D+00 0.0D+00
 7.5D-11 0.0D+00 0.0D+00
 0.0D+00 1.0D+00 498.0D+00
 1 85*0
 R239
 $\text{ho} + \text{ho} \Rightarrow \text{h2o2}$
 4 1
 6.62D-29 -0.8D+00 0.0D+00
 2.6D-11 0.0D+00 0.0D+00
 0.5D+00 0.0D+00 500.0D+00
 1 85*0
 R240

R31
 $n_2 + no \Rightarrow 2n + no$
 1 1
 0.116D-01 -1.600D+00 0.113D+06
 R32
 $2n_2 \Rightarrow 2n + n_2$
 1 1
 0.116D-01 -1.600D+00 0.113D+06
 R33
 $n_2 + o \Rightarrow 2n + o$
 1 1
 0.498D-01 -1.600D+00 0.113D+06
 R34
 $n_2 + n \Rightarrow 3n$
 1 1
 0.498D-01 -1.600D+00 0.113D+06
 R35
 $2o_2 \Rightarrow 2o + o_2$
 1 1
 0.332D-02 -1.500D+00 0.595D+05
 R36
 $o_2 + n_2 \Rightarrow 2o + n_2$
 1 1
 0.332D-02 -1.500D+00 0.595D+05
 R37
 $o_2 + no \Rightarrow 2o + no$
 1 1
 0.332D-02 -1.500D+00 0.595D+05
 R38
 $o_2 + n \Rightarrow 2o + n$
 1 1
 0.166D-01 -1.500D+00 0.595D+05
 R39
 $o_2 + o \Rightarrow 3o$
 1 1
 0.166D-01 -1.500D+00 0.595D+05
 R40
 $no + o \Rightarrow n + 2o$
 1 1
 0.183D-06 0.0D+00 0.755D+05
 R41
 $no + n \Rightarrow o + 2n$
 1 1
 0.183D-06 0.0D+00 0.755D+05
 R42
 $2no \Rightarrow n + o + no$
 1 1
 $ho_2 + ho_2 + n_2 \Rightarrow h_2o_2 + o_2 + n_2$
 1 1
 1.9D-33 0.0D+00 -980.0D+00
 R241
 $ho + no \Rightarrow hno_2$
 4 1
 6.52D-25 -2.4D+00 0.0D+00
 3.3D-11 0.0D+00 0.0D+00
 0.0D+00 1.0D+00 1420.0D+00
 1 85*0
 R242
 $ho + no_2 \Rightarrow hno_3$
 4 1
 2.6D-30 -2.9D+00 0.0D+00
 7.5D-11 -6.0D-01 0.0D+00
 0.0D+00 1.0D+00 340.0D+00
 1 85*0
 R243
 $ho_2 + no_2 \Rightarrow hno_4$
 4 1
 1.8D-31 -3.2D+00 0.0D+00
 4.7D-12 0.0D+00 0.0D+00
 0.6D+00 0.0D+00 500.0D+00
 1 85*0
 R244
 $hno_4 \Rightarrow ho_2 + no_2$
 4 1
 4.1D-05 0.0D+00 1.065D+04
 5.7D-15 0.0D+00 11170.0D+00
 0.5D+00 0.0D+00 500.0D+00
 1 85*0
 R245
 $o^* + h_2 \Rightarrow ho + h$
 1 1
 1.1D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R246
 $o^* + h_2o \Rightarrow 2ho$
 1 1
 2.2D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R247
 $n^* + h_2 \Rightarrow hn + h$
 1 1
 4.6D-11 0.0D+00 880.0D+00
 R248
 $n^* + h_2o \Rightarrow hn + ho$
 1 1
 2.5D-10 0.0D+00 0.0D+00

0.183D-06 0.0D+00 0.755D+05
 R43
 $\text{no} + \text{n2} \Rightarrow \text{n} + \text{o} + \text{n2}$
 1 1
 0.830D-08 0.0D+00 0.755D+05
 R44
 $\text{no} + \text{o2} \Rightarrow \text{n} + \text{o} + \text{o2}$
 1 1
 0.830D-08 0.0D+00 0.755D+05
 R45
 $2\text{n} + \text{no} \Rightarrow \text{n2} + \text{no}$
 1 1
 0.641D-25 -2.050D+00 0.276D+04
 R46
 $2\text{n} + \text{o} \Rightarrow \text{n2} + \text{o}$
 1 1
 0.275D-24 -2.050D+00 0.276D+04
 R47
 $3\text{n} \Rightarrow \text{n2} + \text{n}$
 1 1
 0.275D-24 -2.050D+00 0.276D+04
 R48
 $2\text{o} + \text{no} \Rightarrow \text{o2} + \text{no}$
 1 1
 0.191D-29 -0.910D+00 0.303D+03
 R49
 $2\text{o} + \text{n} \Rightarrow \text{o2} + \text{n}$
 1 1
 0.953D-29 -0.910D+00 0.303D+03
 R50
 $3\text{o} \Rightarrow \text{o2} + \text{o}$
 1 1
 0.953D-29 -0.910D+00 0.303D+03
 R51
 $\text{n} + 2\text{o} \Rightarrow \text{no} + \text{o}$
 1 1
 0.660D-30 -0.230D+00 0.247D+04
 R52
 $2\text{n} + \text{o} \Rightarrow \text{no} + \text{n}$
 1 1
 0.660D-30 -0.230D+00 0.247D+04
 R53
 $\text{n} + \text{o} + \text{no} \Rightarrow 2\text{no}$
 1 1
 0.660D-30 -0.230D+00 0.247D+04
 R54
 $\text{o3} + \text{o2} \Rightarrow 2\text{o2} + \text{o}$

R249
 $\text{n}^{**} + \text{h2} \Rightarrow \text{n} + \text{h2}$
 1 1
 2.0D-15 0.0D+00 0.0D+00
 R250
 $\text{n2}^{*} + \text{h2} \Rightarrow \text{n2} + 2\text{h}$
 1 1
 3.8D-10 0.0D+00 3500.0D+00
 R251
 $\text{n2}^{*} + \text{h2o} \Rightarrow \text{n2} + \text{h} + \text{ho}$
 1 1
 6.0D-14 0.0D+00 0.0D+00
 R252
 $\text{n2}^{+} + \text{h2o} \Rightarrow \text{h2o}^{+} + \text{n2}$
 1 1
 1.8D-09 0.0D+00 0.0D+00
 R253
 $\text{n2}^{+} + \text{h2o} \Rightarrow \text{n2h}^{+} + \text{ho}$
 1 1
 5.3D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R254
 $\text{n}^{+} + \text{h2o} \Rightarrow \text{h2o}^{+} + \text{n}$
 1 1
 5.6D-08 -0.52D+00 0.0D+00
 R255
 $\text{o}^{+} + \text{h2o} \Rightarrow \text{h2o}^{+} + \text{o}$
 1 1
 2.6D-09 0.0D+00 0.0D+00
 R256
 $\text{h2o}^{+} + \text{o2} \Rightarrow \text{o2}^{+} + \text{h2o}$
 1 1
 4.1D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R257
 $\text{h2o}^{+} + \text{h2o} \Rightarrow \text{h3o}^{+} + \text{ho}$
 1 1
 1.7D-09 0.0D+00 0.0D+00
 R258
 $\text{ho}^{+} + \text{n2} \Rightarrow \text{n2h}^{+} + \text{o}$
 1 1
 2.9D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R259
 $\text{ho}^{+} + \text{o2} \Rightarrow \text{o2}^{+} + \text{ho}$
 1 1
 5.9D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R260
 $\text{ho}^{+} + \text{h2o} \Rightarrow \text{h3o}^{+} + \text{o}$
 1 1

1 1
 0.516D-26 -1.250D+00 0.115D+05
 R55
 $\text{o}_3 + \text{n}_2 \Rightarrow \text{o}_2 + \text{o} + \text{n}_2$
 1 1
 0.516D-26 -1.250D+00 0.115D+05
 R56
 $\text{no}_2 + \text{no}_3 \Rightarrow \text{no}_2 + \text{no} + \text{o}_2$
 1 1
 0.230D-12 0.0D+00 0.160D+04
 R57
 $\text{o}_3 + \text{no}_2 \Rightarrow \text{no} + 2\text{o}_2$
 1 1
 0.100D-17 0.0D+00 0.0D+00
 R58
 $\text{n}_2^* + \text{n}_2 \Rightarrow 2\text{n}_2$
 1 1
 0.300D-17 0.0D+00 0.0D+00
 R59
 $\text{n}_2^* + \text{o}_2 \Rightarrow \text{n}_2 + \text{o}_2^*$
 1 1
 0.100D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R60
 $\text{n}_2^* + \text{o}_2 \Rightarrow \text{n}_2 + 2\text{o}$
 1 1
 0.200D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R61
 $\text{n}_2^* + \text{o}_2 \Rightarrow \text{n}_2\text{o} + \text{o}$
 1 1
 0.300D-13 0.0D+00 0.0D+00
 R62
 $\text{n}_2^* + \text{o}_2 \Rightarrow \text{n}_2\text{o} + \text{o}^*$
 1 1
 0.300D-13 0.0D+00 0.0D+00
 R63
 $\text{n}_2^* + \text{o}_2 \Rightarrow \text{n}_2 + \text{o}_2$
 1 1
 0.280D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R64
 $\text{n}_2^* + \text{no} \Rightarrow \text{no} + \text{n}_2$
 1 1
 0.150D-09 0.0D+00 0.0D+00
 R65
 $\text{n}_2^* + \text{no}_2 \Rightarrow \text{no} + \text{o} + \text{n}_2$
 1 1
 0.100D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R66

2.8D-09 0.0D+00 0.0D+00
 R261
 $\text{n}_4^+ + \text{h}_2\text{o} \Rightarrow \text{h}_2\text{o}^+ + 2\text{n}_2$
 1 1
 2.4D-09 0.0D+00 0.0D+00
 R262
 $\text{o}_4^+ + \text{h}_2\text{o} \Rightarrow \text{h}_2\text{o}_3^+ + \text{o}_2$
 1 1
 1.7D-09 0.0D+00 0.0D+00
 R263
 $\text{h}_2\text{o}_3^+ + \text{h}_2\text{o} \Rightarrow \text{h}_3\text{o}^+ + \text{ho} + \text{o}_2$
 1 1
 1.3D-09 0.0D+00 0.0D+00
 R264
 $\text{n}_2\text{h}^+ + \text{h}_2\text{o} \Rightarrow \text{h}_3\text{o}^+ + \text{n}_2$
 1 1
 2.6D-09 0.0D+00 0.0D+00
 R265
 $\text{h}_2\text{o}^+ + \text{no} \Rightarrow \text{no}^+ + \text{h}_2\text{o}$
 1 1
 4.6D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R266
 $\text{ho}^+ + \text{no} \Rightarrow \text{no}^+ + \text{ho}$
 1 1
 5.2D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R267
 $\text{ho}^+ + \text{no} \Rightarrow \text{hno}^+ + \text{o}$
 1 1
 4.1D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R268
 $\text{h}_2\text{o}_3^+ + \text{no} \Rightarrow \text{no}^+ + \text{o}_2 + \text{h}_2\text{o}$
 1 1
 5.3D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R269
 $\text{n}_2\text{h}^+ + \text{no} \Rightarrow \text{hno}^+ + \text{n}_2$
 1 1
 3.4D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R270
 $\text{h}_3\text{o}^+ + \text{no} \Rightarrow \text{no}^+ + \text{h}_2\text{o} + \text{h}$
 1 1
 1.5D-12 0.0D+00 0.0D+00
 R271
 $\text{o}_2^+ + \text{h}_2\text{o} \Rightarrow \text{h}_2\text{o}_3^+$
 2 1
 8.32D-10 2.54D+00 0.0D+00
 R272
 $\text{no}^+ + \text{h}_2\text{o} \Rightarrow \text{h}_2\text{no}_2^+$

$\text{n2}^* + \text{n2o} \Rightarrow 2\text{n2} + \text{o}$
 1 1
 0.800D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R67
 $\text{n2}^* + \text{n2o} \Rightarrow \text{n2} + \text{n} + \text{no}$
 1 1
 0.800D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R68
 $\text{n2}^* + \text{n2o} \Rightarrow \text{n2} + \text{n2o}$
 1 1
 0.170D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R69
 $\text{n2}^* + \text{n} \Rightarrow \text{n2} + \text{n}$
 1 1
 0.500D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R70
 $\text{n2}^* + \text{o} \Rightarrow \text{no} + \text{n}$
 1 1
 0.700D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R71
 $\text{n2}^{**} + \text{o2} \Rightarrow \text{n2} + 2\text{o}$
 1 1
 0.280D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R72
 $\text{n2}^{**} + \text{no} \Rightarrow \text{n2} + \text{n} + \text{o}$
 1 1
 0.360D-09 0.0D+00 0.0D+00
 R73
 $\text{o2}^* + \text{n2} \Rightarrow \text{o2} + \text{n2}$
 1 1
 0.500D-18 0.0D+00 0.0D+00
 R74
 $\text{o2}^* + \text{o2} \Rightarrow 2\text{o2}$
 1 1
 0.500D-18 0.0D+00 0.0D+00
 R75
 $\text{o2}^* + \text{o3} \Rightarrow 2\text{o2} + \text{o}$
 1 1
 0.520D-10 0.0D+00 0.284D+04
 R76
 $\text{o2}^* + \text{n} \Rightarrow \text{no} + \text{o}$
 1 1
 0.200D-13 0.0D+00 0.600D+03
 R77
 $\text{n}^* + \text{n2} \Rightarrow \text{n} + \text{n2}$
 1 1
 0.170D-13 0.0D+00 0.510D+03

2 1
 8.4D-10 2.54D+00 0.0D+00
 R273
 $\text{h2no2}^+ + \text{h2o} \Rightarrow \text{h4no3}^+$
 2 1
 7.8D-10 2.54D+00 0.0D+00
 R274
 $\text{h4no3}^+ + \text{h2o} \Rightarrow \text{h6no4}^+$
 2 1
 7.5D-10 2.54D+00 0.0D+00
 R275
 $\text{h3o}^+ + \text{h2o} \Rightarrow \text{h5o2}^+$
 2 1
 9.3D-10 2.54D+00 0.0D+00
 R276
 $\text{h5o2}^+ + \text{h2o} \Rightarrow \text{h7o3}^+$
 2 1
 8.1D-10 2.54D+00 0.0D+00
 R277
 $\text{h7o3}^+ + \text{h2o} \Rightarrow \text{h9o4}^+$
 2 1
 7.7D-10 2.54D+00 0.0D+00
 R278
 $\text{h9o4}^+ + \text{h2o} \Rightarrow \text{xho5}^+$
 2 1
 7.4D-10 2.54D+00 0.0D+00
 R279
 $\text{xho5}^+ + \text{h2o} \Rightarrow \text{xh3o6}^+$
 2 1
 7.3D-10 2.54D+00 0.0D+00
 R280
 $\text{xh3o6}^+ + \text{h2o} \Rightarrow \text{xh5o7}^+$
 2 1
 7.2D-10 2.54D+00 0.0D+00
 R281
 $\text{e}^- + \text{h2o} \Rightarrow \text{h2o}^+ + 2\text{e}^-$
 1 2
 6.5D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R282
 $\text{e}^- + \text{h2o} \Rightarrow \text{h} + \text{ho} + \text{e}^-$
 1 2
 5.3D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R283
 $\text{e}^- + \text{h7o3}^+ \Rightarrow \text{h} + \text{h2o} + \text{h2o} + \text{h2o}$
 1 2
 2.0D-07 -0.5D+00 0.0D+00
 R284 (hypothčsD)

R78
 $n^* + o_2 \Rightarrow no + o$
 1 1
 0.970D-11 0.0D+00 0.185D+03
 R79
 $n^* + no \Rightarrow n_2 + o$
 1 1
 0.700D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R80
 $n^* + no_2 \Rightarrow n_2o + o$
 1 1
 0.150D-12 0.0D+00 0.0D+00
 R81
 $n^* + no_2 \Rightarrow 2no$
 1 1
 0.110D-12 0.0D+00 0.0D+00
 R82
 $n^* + n_2o \Rightarrow n_2 + no$
 1 1
 0.220D-11 0.0D+00 0.570D+03
 R83
 $n^* + o \Rightarrow n + o$
 1 1
 0.330D-11 0.0D+00 0.260D+03
 R84
 $n^{**} + n_2 \Rightarrow n + n_2$
 1 1
 0.500D-16 0.0D+00 0.600D+02
 R85
 $n^{**} + o_2 \Rightarrow no + o$
 1 1
 0.310D-11 0.0D+00 0.600D+02
 R86
 $n^{**} + no_2 \Rightarrow n_2o + o$
 1 1
 0.150D-12 0.0D+00 0.0D+00
 R87
 $n^{**} + no_2 \Rightarrow 2no$
 1 1
 0.110D-12 0.0D+00 0.0D+00
 R88
 $n^{**} + n_2o \Rightarrow n_2 + no$
 1 1
 0.120D-10 0.0D+00 0.570D+03
 R89
 $n^{**} + o \Rightarrow n + o$
 1 1

$e^- + hno^+ \Rightarrow ho + n$
 1 2
 2.0D-07 -0.5D+00 0.0D+00
 R285
 $e^- + h_2no^+ \Rightarrow h_2o + n$
 1 2
 2.0D-07 -0.5D+00 0.0D+00
 R286
 $e^- + h_4no_3^+ \Rightarrow no + h_2o + h_2o$
 1 2
 2.0D-07 -0.5D+00 0.0D+00
 R287
 $e^- + h_2o^+ \Rightarrow ho + h$
 1 2
 6.6D-06 -0.5D+00 0.0D+00
 R288
 $e^- + h_2o^+ \Rightarrow o + h + h$
 1 2
 2.9D-06 -0.5D+00 0.0D+00
 R289
 $e^- + h_2o^+ \Rightarrow o + h_2$
 1 2
 2.5D-06 -0.5D+00 0.0D+00
 R290
 $e^- + h_3o^+ \Rightarrow h_2o + h$
 1 2
 2.0D-07 -0.5D+00 0.0D+00
 R291
 $e^- + h_2o_3^+ \Rightarrow o_2 + h_2o$
 1 2
 2.0D-07 -0.5D+00 0.0D+00
 R292
 $e^- + h_5o_2^+ \Rightarrow h + h_2o + h_2o$
 1 2
 2.0D-07 -0.5D+00 0.0D+00
 R293
 $e^- + h_2no_2^+ \Rightarrow no + h_2o$
 1 2
 2.0D-07 0.5D+00 0.0D+00
 R294
 $e^- + h_6no_4^+ \Rightarrow no + h_2o + h_2o + h_2o$
 1 2
 2.0D-07 -0.5D+00 0.0D+00
 R295
 $h_6no_4^+ + h_2o \Rightarrow h_7o_3^+ + hno_2$
 1 1
 7.5D-11 0.0D+00 0.0D+00

0.700D-12 0.0D+00 0.570D+03
 R90
 $n^{**} + o \Rightarrow n^{*} + o$
 1 1
 0.100D-10 0.0D+00 0.570D+03
 R91
 $o^{*} + n2 \Rightarrow o + n2$
 1 1
 0.180D-10 0.0D+00 -0.110D+03
 R92
 $o^{*} + 2n2 \Rightarrow n2o + n2$
 1 1
 0.107D-34 -0.600D+00 0.0D+00
 R93
 $o^{*} + n2 + o2 \Rightarrow n2o + o2$
 1 1
 0.107D-34 -0.600D+00 0.0D+00
 R94
 $o^{*} + o2 \Rightarrow o + o2^{*}$
 1 1
 0.270D-10 0.0D+00 -0.670D+02
 R95
 $o^{*} + o2 \Rightarrow o + o2$
 1 1
 0.500D-11 0.0D+00 -0.670D+02
 R96
 $o^{*} + o3 \Rightarrow 2o + o2$
 1 1
 0.120D-09 0.0D+00 0.0D+00
 R97
 $o^{*} + o3 \Rightarrow 2o2$
 1 1
 0.120D-09 0.0D+00 0.0D+00
 R98
 $o^{*} + n2o \Rightarrow 2no$
 1 1
 0.670D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R99
 $o^{*} + n2o \Rightarrow 2no$
 1 1
 0.000D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R100
 $o^{*} + n2o \Rightarrow n2 + o2$
 1 1
 0.490D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R101
 $o^{*} + no2 \Rightarrow no + o2$

R296
 $h2o3+ \Rightarrow o2+ + h2o$
 3 1
 4.0D+13 2.54D+00 7610.0D+00
 R297
 $h2no2+ \Rightarrow no+ + h2o$
 3 1
 5.3D+14 2.54D+00 8870.0D+00
 R298
 $h4no3+ \Rightarrow h2no2+ + h2o$
 3 1
 2.1D+15 2.54D+00 7670.0D+00
 R299
 $h6no4+ \Rightarrow h4no3+ + h2o$
 3 1
 1.0D+14 2.54D+00 6360.0D+00
 R300
 $h5o2+ \Rightarrow h3o+ + h2o$
 3 1
 1.24D+16 2.54D+00 16430.0D+00
 R301
 $h7o3+ \Rightarrow h5o2+ + h2o$
 3 1
 2.3D+15 2.54D+00 10030.0D+00
 R302
 $h9o4+ \Rightarrow h7o3+ + h2o$
 3 1
 5.1D+15 2.54D+00 8320.0D+00
 R303
 $xho5+ \Rightarrow h9o4+ + h2o$
 3 1
 3.0D+14 2.54D+00 5750.0D+00
 R304
 $xh3o6+ \Rightarrow xho5+ + h2o$
 3 1
 6.1D+14 2.54D+00 5000.0D+00
 R305
 $xh5o7+ \Rightarrow xh3o6+ + h2o$
 3 1
 7.3D+14 2.54D+00 5000.0D+00
 R306
 $c2h2 + o \Rightarrow c2ho + h$
 1 1
 3.6D-20 2.80D+00 2078.5D+00
 R307
 $c2h2 + o \Rightarrow c2h2o$
 1 1

1 1
 0.140D-09 0.0D+00 0.0D+00
 R102
 $\text{o}^* + \text{no} \Rightarrow \text{n} + \text{o2}$
 1 1
 0.850D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R103
 $\text{no2} + \text{no3} \Rightarrow \text{n2o5}$
 1 1
 0.110D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R104
 $\text{no2} + \text{no3} + \text{o2} \Rightarrow \text{n2o5} + \text{o2}$
 1 1
 0.101D-26 -1.660D+00 0.0D+00
 R105
 $\text{no2} + \text{no3} + \text{n2} \Rightarrow \text{n2o5} + \text{n2}$
 1 1
 0.101D-26 -1.660D+00 0.0D+00
 R106
 $\text{n2o5} \Rightarrow \text{no2} + \text{no3}$
 1 1
 0.549D+15 0.100D+00 0.111D+05
 R107
 $\text{n2o5} + \text{o2} \Rightarrow \text{no2} + \text{no3} + \text{o2}$
 1 1
 0.175D+01 -1.830D+00 0.111D+05
 R108
 $\text{n2o5} + \text{n2} \Rightarrow \text{no2} + \text{no3} + \text{n2}$
 1 1
 0.175D+01 -1.830D+00 0.111D+05
 R109
 $\text{n} + \text{no2} \Rightarrow \text{n2o} + \text{o}$
 1 1
 0.240D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R110
 $\text{n} + \text{no2} \Rightarrow \text{2no}$
 1 1
 0.600D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R111
 $\text{e-} + \text{n2} \Rightarrow \text{e-} + \text{n2}^*$
 0 1
 r111.dat
 R112
 $\text{e-} + \text{n2} \Rightarrow \text{e-} + \text{n2}^{**}$
 0 1
 r112.dat
 R113

2.16D-13 0.0D+00 0.0D+00 !
 R308
 $\text{c2h2} + \text{ho} \Rightarrow \text{c2h3oi3}$
 4 1
 5.0D-30 -1.5D+00 0.0D+00
 3.8D-11 0.0D+00 910.0D+00
 0.35D+00 0.0D+00 500.0D+00
 1 85*0
 R309
 $\text{c2h2} + \text{ho} \Rightarrow \text{c2ho} + \text{h2}$
 1 1
 1.91D-13 0.0D+00 0.0D+00
 R310
 $\text{c2h2} + \text{ho} \Rightarrow \text{c2h2o} + \text{h}$
 1 1
 2.68D-16 0.0D+00 0.0D+00
 R311
 $\text{c2h2} + \text{h} \Rightarrow \text{c2h3}$
 1 1
 1.4D-11 0.0D+00 1300.0D+00
 R312
 $\text{c2ho} + \text{o} \Rightarrow \text{co} + \text{co} + \text{h}$
 1 1
 1.60D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R313
 $\text{c2ho} + \text{o2} \Rightarrow \text{co} + \text{co} + \text{ho}$
 1 1
 2.16D-14 0.0D+00 0.0D+00
 R314
 $\text{c2ho} + \text{o2} \Rightarrow \text{co2} + \text{co} + \text{h}$
 3 1
 1.69-11 0.0D+00 0.0D+00
 R315
 $\text{c2h2o} + \text{ho} \Rightarrow \text{c2ho} + \text{h2o}$
 1 1
 1.50D-13 0.0D+00 0.0D+00
 R316
 $\text{c2h2o} + \text{ho} \Rightarrow \text{ch3oi1} + \text{co}$
 1 1
 9.00D-12 0.0D+00 0.0D+00
 R317
 $\text{c2h2o} + \text{ho} \Rightarrow \text{ch2o} + \text{cho}$
 1 1
 3.00D-13 0.0D+00 0.0D+00
 R318
 $\text{cho} + \text{o} \Rightarrow \text{co} + \text{ho}$
 1 1

$e^- + n_2 \Rightarrow e^- + 2n$
 0 1
 r113.dat
 R114
 $e^- + n_2 \Rightarrow 2e^- + n + n^+$
 1 1
 0.0D+01 0.0D+00 0.0D+05
 R115
 $e^- + n_2 \Rightarrow 2e^- + n_2^+$
 0 1
 r115.dat
 R116
 $e^- + o_2 \Rightarrow e^- + o_2^*$
 0 1
 r116.dat
 R117
 $e^- + o_2 \Rightarrow e^- + o + o^*$
 0 1
 r117.dat
 R117-bis
 $e^- + o_2 \Rightarrow e^- + o + o$
 0 1
 r117-bis.dat
 R118
 $e^- + o_2 \Rightarrow 2e^- + o + o^+$
 1 1
 0.0D+01 0.0D+00 0.0D+05
 R119
 $e^- + o_2 \Rightarrow 2e^- + o_2^+$
 0 1
 r119.dat
 R120a
 $e^- + o_2 \Rightarrow o + o^-$
 0 1
 r120a.dat
 R120b
 $e^- + o_2 + n_2 \Rightarrow n_2 + o_2^-$
 1 1
 0.330D-28 -1.0D+00 -1.47D+03
 R121
 $e^- + o_2 + o_2 \Rightarrow o_2^- + o_2$
 1 1
 0.420D-26 -1.0D+00 1.0D+02
 R122
 $e^- + n^+ \Rightarrow n$
 1 2
 0.350D-11 0.0D+00 0.0D+00

5.00D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R319
 $cho + o \Rightarrow co_2 + h$
 1 1
 5.00D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R320
 $cho + no_2 \Rightarrow co + ho + no$
 1 1
 3.27D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R321
 $cho + no_2 \Rightarrow co_2 + h + no$
 1 1
 2.71D-12 -0.75D+00 969.0D+00
 R322
 $cho + no \Rightarrow co + hno$
 1 1
 9.62D-12 0.10D+00 -242.0D+00
 R323
 $cho + o_2 \Rightarrow co + ho_2$
 1 1
 5.20D-12 0.0D+00 0.0D+00
 R324
 $cho + o_2 \Rightarrow co_2 + ho$
 1 1
 8.21D-13 0.0D+00 0.0D+00
 R325
 $cho + ho \Rightarrow co + h_2o$
 1 1
 1.69D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R326
 $cho + cho \Rightarrow co + co + h_2$
 1 1
 3.64D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R327
 $cho + cho \Rightarrow c_2h_2o_2$
 1 1
 5.00D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R328
 $c_2h_2o_2 + ho \Rightarrow c_2ho_2 + h_2o$
 1 1
 1.10D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R329
 $c_2ho_2 + o_2 \Rightarrow co + co + ho_2$
 1 1
 2.33D-12 0.0D+00 0.0D+00
 R330
 $c_2ho_2 \Rightarrow co + cho$

R123	1 1
e- + n2+ => 2n	1.4D+12 0.0D+00 3158.0D+00
1 2	R331
0.485D-05 -0.5D+00 0.0D+00	ch3oi1 + o => ch2o + ho
R124	1 1
e- + n2+ => n2	1.50D-10 0.0D+00 0.0D+00
1 2	R332
0.40D-11 -0.5D+00 0.0D+00	ch3oi1 + ho => ch2o + h2o
R125	1 1
e- + o+ => o	4.00D-11 0.0D+00 0.0D+00
1 2	R333
0.40D-11 0.0D+00 0.0D+00	ch3oi1 + o2 => ch2o + ho2
R126	1 1
e- + o2+ => o2	9.60D-12 0.0D+00 0.0D+00
1 2	R334
0.40D-11 0.0D+00 0.0D+00	ch3oi1 + ho2 => ch2o + h2o2
R127	1 1
e- + o2+ => 2o	2.01D-11 0.0D+00 0.0D+00
1 2	R335
3.64D-06 -0.5D+00 0.0D+00	ch3oi1 + ch3oi1 => c2h6o2
R128	1 1
e- + n4+ => 2n2	8.63D-11 0.0D+00 0.0D+00
1 2	R336
3.64D-05 -0.5D+00 0.0D+00	ch3oi1 + ch3oi1 => ch4o + ch2o
R129	1 1
e- + o4+ => 2o2	4.57D-10 0.0D+00 0.0D+00
1 2	R337
2.42D-05 -0.5D+00 0.0D+00	ch2o + o => cho + ho
R130	1 1
e- + no+ => no	8.00D-12 0.57D+00 1389.0D+00
1 2	R338
4.0D-12 0.0D+00 0.0D+00	ch2o + ho => cho + h2o
R131	1 1
e- + no+ => n* + o	8.2D-12 0.0D+00 -40.0D+00
1 2	R339
4.3D-07 0.0D+00 0.0D+00	ch4o + ho => ch3oi2 + h2o
R132	1 1
e- + no2+ => no + o	4.8D-20 0.0D+00 0.0D+00
1 2	R340
3.0D-07 0.0D+00 0.0D+00	ch4o + ho => ch3oi1 + h2o
R133	1 1
n+ + o- => o + n	1.92D-14 0.0D+00 0.0D+00
1 2	R341
2.6D-07 0.0D+00 0.0D+00	c2h3 + n => c2h2 + hn
R134	1 1
n+ + o2- => o2 + n	1.23D-11 0.0D+00 0.0D+00
1 2	R342

4.0D-07 0.0D+00 0.0D+00
R135

$n2+ + o- \Rightarrow o + n2$
1 2

4.0D-07 0.0D+00 0.0D+00
R136

$n2+ + o2- \Rightarrow o2 + n2$
1 2

1.6D-07 0.0D+00 0.0D+00
R137

$o+ + o- \Rightarrow 2o$
1 2

2.7D-07 0.0D+00 0.0D+00
R138

$o+ + o2- \Rightarrow o + o2$
1 2

4.0D-07 0.0D+00 0.0D+00
R139

$o2+ + o- \Rightarrow o2 + o$
1 2

9.6D-08 0.0D+00 0.0D+00
R140

$o2+ + o2- \Rightarrow 2o2$
1 2

4.2D-07 0.0D+00 0.0D+00
R141

$o4+ + o- \Rightarrow o2 + o3$
1 2

4.0D-07 0.0D+00 0.0D+00
R142

$o4+ + o2- \Rightarrow 2o2 + 2o$
1 2

2.0D-06 0.0D+00 0.0D+00
R143

$no+ + o- \Rightarrow no + o$
1 2

4.9D-07 0.0D+00 0.0D+00
R144

$no+ + o2- \Rightarrow no + o2$
1 2

4.0D-06 0.0D+00 0.0D+00
R145

$no2+ + o- \Rightarrow no + o2$
1 2

4.0D-07 0.0D+00 0.0D+00
R146

$no2+ + o2- \Rightarrow no2 + o2$

$c2h3 + o \Rightarrow c2h3oi4$
1 1

1.72D-10 0.20D+00 -215.0D+00
R343

$c2h3 + o \Rightarrow c2h2o + h$
1 1

1.60D-10 0.0D+00 0.0D+00
R344

$c2h3 + o \Rightarrow c2h2 + ho$
1 1

1.72D-11 0.20D+00 -215.0D+00
R345

$c2h3 + o2 \Rightarrow c2h3oi4 + o$
1 1

1.85D-14 -0.29D+00 5D+00
R346

$c2h3 + o2 \Rightarrow c2h2 + ho2$
1 1

2.06D-10 1.61D+00 -193.0D+00
R347

$c2h3 + o2 \Rightarrow ch2o + cho$
1 1

4.62D-12 0.0D+00 169.0D+00
R348

$c2h3 + h2o2 \Rightarrow c2h4 + ho2$
1 1

2.01D-14 0.0D+00 -300.0D+00
R349

$c2h3 + ho \Rightarrow c2h4oi1$
1 1

5.00D-11 0.0D+00 0.0D+00
R350

$c2h3 + ho \Rightarrow c2h2 + h2o$
1 1

5.00D-11 0.0D+00 0.0D+00
R351

$c2h4oi1 + o \Rightarrow c2h3oi2 + ho$
1 1

1.79D-11 0.0D+00 1100.0D+00
R352

$c2h4oi1 + ho \Rightarrow c2h3oi4 + h2o$
1 1

8.52D-13 0.0D+00 0.0D+00
R353

$c2h4oi1 + ho \Rightarrow c2h3oi2 + h2o$
1 1

4.4D-12 0.0D+00 -365.0D+00

1 2
 4.0D-07 0.0D+00 0.0D+00
 R147
 $n+ + o \Rightarrow o+ + n$
 1 1
 1.0D-12 0.0D+00 0.0D+00
 R148
 $n+ + o2 \Rightarrow no+ + o$
 1 1
 2.6D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R149
 $n+ + o2 \Rightarrow o2+ + n$
 1 1
 3.0D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R150
 $n+ + o2 \Rightarrow o+ + no$
 1 1
 3.6D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R151
 $n+ + o3 \Rightarrow no+ + o2$
 1 1
 5.0D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R152
 $n+ + no \Rightarrow no+ + n$
 1 1
 5.1D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R153
 $n+ + no \Rightarrow n2+ + o$
 1 1
 5.0D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R154
 $n+ + no2 \Rightarrow no+ + no$
 1 1
 5.0D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R155
 $n+ + no2 \Rightarrow no2+ + n$
 1 1
 3.0D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R156
 $n+ + o + m \Rightarrow no+ + m$
 1 1
 1.0D-29 0.0D+00 0.0D+00
 R157
 $n+ + n + m \Rightarrow n2+ + m$
 1 1
 1.0D-29 0.0D+00 0.0D+00
 R158

R354
 $c2h4oi1 + ho \Rightarrow c2h4o2 + h$
 1 1
 3.34D-13 0.0D+00 0.0D+00 !
 R355
 $c2h3oi2 + o \Rightarrow c2h2o + ho$
 1 1
 1.60D-11 0.0D+00 0.0D+00 !
 R356
 $c2h3oi2 + o2 \Rightarrow c2h3o3$
 1 1
 7.38D-14 0.0D+00 0.0D+00 !
 R357
 $c2h3oi2 + o2 \Rightarrow co2 + ch3oi2$
 1 1
 7.37D-14 0.0D+00 -542.0D+00 !
 R358
 $c2h3oi2 + ho \Rightarrow c2h2o + h2o$
 1 1
 2.01D-11 0.0D+00 0.0D+00 !
 R359
 $c2h3oi2 + c2h3oi2 \Rightarrow c2h4oi1 + c2h2o$
 1 1
 1.49D-11 0.0D+00 0.0D+00 !
 R360
 $c2h3oi4 + o2 \Rightarrow ch2o + co + ho$
 1 1
 3.01D-14 0.0D+00 0.0D+00 !
 R361
 $c2h3o3 + ho2 \Rightarrow c2h4o3 + o2$
 1 1
 1.10D-11 0.0D+00 0.0D+00 !
 R362
 $c2h3o3 + ho2 \Rightarrow c2h4o2 + o3$
 1 1
 2.80D-12 0.0D+00 0.0D+00 !
 R363
 $c2h4 + o \Rightarrow c2h3oi4 + h$
 1 1
 4.87D-13 0.0D+00 0.0D+00 !
 R364
 $c2h4 + o \Rightarrow c2h2o + h2$
 1 1
 4.05D-14 0.0D+00 0.0D+00 !
 R365
 $c2h4 + o \Rightarrow c2h4oi2$
 1 1

$n+ + o \Rightarrow o+ + n$

1 1

1.0D-12 0.0D+00 0.0D+00

R159

$n2+ + o \Rightarrow no+ + n$

1 1

1.4D-10 0.0D+00 0.0D+00

R160

$n2+ + o \Rightarrow o+ + n2$

1 1

6.0D-12 0.0D+00 0.0D+00

R161

$n2+ + o2 \Rightarrow o2+ + n2$

1 1

4.7D-12 0.0D+00 0.0D+00

R162

$n2+ + o2 \Rightarrow no+ + no$

1 1

1.0D-17 0.0D+00 0.0D+00

R163

$n2+ + o3 \Rightarrow o2+ + o + n2$

1 1

1.0D-10 0.0D+00 0.0D+00

R164

$n2+ + n \Rightarrow n+ + n2$

1 1

1.0D-11 0.0D+00 0.0D+00

R165

$n2+ + n2 + m \Rightarrow n4+ + m$

1 1

5.0D-29 0.0D+00 0.0D+00

R166

$o+ + n2 \Rightarrow n2+ + o$

1 1

4.9D-09 0.0D+00 0.0D+00

R167

$o+ + n2 \Rightarrow n2+ + o$

1 1

4.9D-09 0.0D+00 0.0D+00

R168

$o+ + n2 \Rightarrow n2+ + o$

1 1

4.9D-09 0.0D+00 0.0D+00

R169

$o+ + n2 \Rightarrow no+ + n$

1 1

1.2D-12 0.0D+00 0.0D+00

1.16D-12 0.0D+00 0.0D+00 !

R366

$c2h4oi2 + ho \Rightarrow c2h3oi1 + h2o$

1 1

9.51D-14 0.0D+00 0.0D+00 !

R367

$c2h3oi1 \Rightarrow c2h3oi4$

1 1

2.00D+04 0.0D+00 0.0D+00 !

R368

$ch3oi2 + o \Rightarrow ch2o + ho$

1 1

1.10D-11 0.0D+00 0.0D+00 !

R369

$ch3oi2 + no2 \Rightarrow hno2 + ch2o$

1 1

1.10D-11 0.0D+00 1200.0D+00 !

R370

$ch3oi2 + no \Rightarrow ch2o + hno$

1 1

2.51D-12 0.0D+00 0.0D+00 !

R371

$ch3oi2 + h2o \Rightarrow ch4o + ho$

1 1

9.56D+03 3.80D+00 5780.0D+00 !

R372

$ch3oi2 + ho \Rightarrow ch2o + h2o$

1 1

3.01D-11 0.0D+00 0.0D+00 !

R373

$ch3oi2 + ho2 \Rightarrow ch2o + h2o2$

1 1

5.00D-13 0.0D+00 0.0D+00 !

R374

$ch3oi2 + ch3oi2 \Rightarrow ch2o + ch4o$

1 1

1.00D-10 0.0D+00 0.0D+00 !

R375

$ch3oi2 \Rightarrow ch3oi1$

1 1

2.0D-02 0.0D+00 0.0D+00 !

R376

$ch4o + ho \Rightarrow ch3oi2 + h2o$

1 1

3.19D-14 0.0D+00 -576.0D+00 !

R377

$ch4o + ho \Rightarrow ch3oi1 + h2o$

R170
 $\text{o} + \text{o}_2 \Rightarrow \text{o}_2 + \text{o}$
 1 1
 2.9D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R171
 $\text{o} + \text{o}_3 \Rightarrow \text{o}_2 + \text{o}_2$
 1 1
 1.1D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R172
 $\text{o} + \text{no} \Rightarrow \text{no} + \text{o}$
 1 1
 1.0D-12 0.0D+00 0.0D+00
 R173
 $\text{o} + \text{no}_2 \Rightarrow \text{no}_2 + \text{o}$
 1 1
 1.6D-09 0.0D+00 0.0D+00
 R174
 $\text{o} + \text{no}_2 \Rightarrow \text{no} + \text{o}_2$
 1 1
 5.0D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R175
 $\text{o}_2 + \text{n} \Rightarrow \text{no} + \text{o}$
 1 1
 1.8D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R176
 $\text{o}_2 + \text{n}_2 \Rightarrow \text{no} + \text{no}$
 1 1
 1.0D-16 0.0D+00 0.0D+00
 R177
 $\text{o}_2 + \text{no}_2 \Rightarrow \text{no}_2 + \text{o}_2$
 1 1
 6.0D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R178
 $\text{o}_2 + \text{n}_2\text{o}_5 \Rightarrow \text{no}_2 + \text{no}_3 + \text{o}_2$
 1 1
 8.8D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R179
 $\text{o}_2 + 2\text{o}_2 \Rightarrow \text{o}_4 + \text{o}_2$
 1 1
 2.8D-30 0.0D+00 0.0D+00
 R180
 $\text{no} + \text{o}_3 \Rightarrow \text{no}_2 + \text{o}_2$
 1 1
 1.0D-14 0.0D+00 0.0D+00
 R181
 $\text{no} + \text{n}_2\text{o}_5 \Rightarrow \text{no}_2 + 2\text{no}_2$
 1 1
 1 1
 1.93D-12 0.0D+00 460.0D+00 !
 R378
 $\text{c}_2\text{ho} + \text{o} \Rightarrow \text{co}_2 + \text{ch}$
 1 1
 8.01D-12 0.0D+00 0.0D+00 !
 R379
 $\text{c}_2\text{h}_3\text{oi}_2 + \text{o} \Rightarrow \text{co}_2 + \text{ch}_3$
 1 1
 2.56D-10 0.0D+00 0.0D+00 !
 R380
 $\text{c}_2\text{h}_3\text{oi}_2 + \text{no}_2 \Rightarrow \text{co}_2 + \text{ch}_3 + \text{no}$
 1 1
 1.30D-12 0.0D+00 0.0D+00 !
 R381
 $\text{c}_2\text{h}_3\text{o}_3 + \text{no} \Rightarrow \text{co}_2 + \text{ch}_3 + \text{no}_2$
 1 1
 5.10D-13 0.0D+00 0.0D+00 !
 R382
 $\text{c}_2\text{h}_4 + \text{o} \Rightarrow \text{cho} + \text{ch}_3$
 1 1
 3.82D-14 0.0D+00 0.0D+00 !
 R383
 $\text{ch} + \text{o} \Rightarrow \text{co} + \text{h}$
 1 1
 6.59D-11 0.0D+00 0.0D+00 !
 R384
 $\text{ch} + \text{no} \Rightarrow \text{cho} + \text{n}$
 1 1
 1.33D-11 0.0D+00 0.0D+00 !
 R385
 $\text{ch} + \text{no} \Rightarrow \text{co} + \text{hn}$
 1 1
 2.00D-10 0.0D+00 0.0D+00 !
 R386
 $\text{ch}_2 + \text{o}_2 \Rightarrow \text{co} + \text{h}_2\text{o}$
 1 1
 4.00D-13 0.0D+00 0.0D+00 !
 R387
 $\text{ch}_2 + \text{o}_2 \Rightarrow \text{ch}_2\text{o} + \text{o}$
 1 1
 5.25D-13 0.0D+00 0.0D+00 !
 R388
 $\text{ch}_2 + \text{h}_2\text{o}_2 \Rightarrow \text{ho}_2 + \text{ch}_3$
 1 1
 1.00D-14 0.0D+00 0.0D+00 !
 R389

5.9D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R182
 $\text{no}_2^+ + \text{no} \Rightarrow \text{no}^+ + \text{no}_2$
 1 1
 2.9D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R183
 $\text{o}_2^* + \text{n} \Rightarrow \text{no} + \text{o}$
 1 1
 1.0D-16 0.0D+00 0.0D+00
 R184
 $\text{o}^* + \text{n}_2 \Rightarrow \text{o} + \text{n}_2$
 1 1
 2.6D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R185
 $\text{n}_2^* + \text{o}_2 \Rightarrow \text{n}_2 + 2\text{o}$
 1 1
 2.54D-12 0.0D+00 0.0D+00
 R186
 $\text{n}_2^* + \text{o}_2 \Rightarrow \text{n}_2\text{o} + \text{o}$
 1 1
 7.8D-14 0.0D+00 0.0D+00
 R187
 $\text{n}_2^* + \text{o} \Rightarrow \text{no} + \text{n}$
 1 1
 7.0D-12 0.0D+00 0.0D+00
 R188
 $\text{n}_2^{**} + \text{o}_2 \Rightarrow \text{n}_2 + 2\text{o}$
 1 1
 2.8D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R189
 $\text{n}_2^{**} + \text{no} \Rightarrow \text{n}_2 + \text{n} + \text{o}$
 1 1
 3.6D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R190
 $\text{n}_2^* + \text{n}_2^{**} \Rightarrow \text{n}_4^+ + \text{e}^-$
 1 1
 5.0D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R191
 $\text{n}_2^{**} + \text{n}_2^{**} \Rightarrow \text{n}_4^+ + \text{e}^-$
 1 1
 2.0D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R192
 $\text{o}_2^* + \text{o}_3 \Rightarrow 2\text{o}_2 + \text{o}$
 1 1
 5.2D-10 0.0D+00 2840.0D+00
 R193
 $\text{o}_2^* + \text{n}_2 \Rightarrow \text{o}_2 + \text{n}_2$

$\text{ch}_3 + \text{o} \Rightarrow \text{ch}_3\text{oi}_2$
 1 1
 1.62D-10 0.05D+00 68.0D+00 !
 R390
 $\text{ch}_3 + \text{o} \Rightarrow \text{co} + \text{h}_2 + \text{h}$
 1 1
 5.67D-11 0.0D+00 0.0D+00 !
 R391
 $\text{ch}_3 + \text{no}_2 \Rightarrow \text{ch}_3\text{oi}_2 + \text{no}$
 1 1
 2.31D-11 0.0D+00 0.0D+00 !
 R392
 $\text{ch}_3 + \text{no}_2 \Rightarrow \text{ch}_2\text{o} + \text{hno}$
 1 1
 5.39D-11 0.0D+00 0.0D+00 !
 R393
 $\text{ch}_3 + \text{o}_3 \Rightarrow \text{ch}_3\text{oi}_2 + \text{o}_2$
 1 1
 9.68D-14 0.0D+00 0.0D+00 !
 R394
 $\text{ch}_3 + \text{o}_2 \Rightarrow \text{ch}_3\text{o}_2$
 1 1
 9.43D-10 1.1D+00 0.0D+00 !
 R395
 $\text{ch}_3 + \text{ho} \Rightarrow \text{ch}_3\text{oi}_1 + \text{h}$
 1 1
 1.31D-11 0.0D+00 0.0D+00 !
 R396
 $\text{ch}_3 + \text{ho} \Rightarrow \text{ch}_3\text{oi}_2 + \text{h}$
 1 1
 1.60D-10 0.0D+00 0.0D+00 !
 R397
 $\text{ch}_3 + \text{ho}_2 \Rightarrow \text{ch}_3\text{oi}_2 + \text{ho}$
 1 1
 3.01D-11 0.0D+00 0.0D+00 !
 R398
 $\text{ch}_3 + \text{ho}_2 \Rightarrow \text{ch}_4 + \text{o}_2$
 1 1
 5.99D-12 0.0D+00 0.0D+00 !
 R399
 $\text{ch}_3\text{o}_2 + \text{o} \Rightarrow \text{ch}_3\text{oi}_2 + \text{o}_2$
 1 1
 4.30D-11 0.0D+00 0.0D+00 !
 R400
 $\text{ch}_3\text{o}_2 + \text{no} \Rightarrow \text{ch}_3\text{oi}_2 + \text{no}_2$
 1 1
 2.80-12 0.0D+00 285.0D+00 !

1 1
 1.7D-10 0.0D+00 0.0D+00
 R194
 $\text{n2}^* + \text{n2} \Rightarrow 2\text{n2}$
 1 1
 2.7D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R195
 $\text{n2}^* + \text{no2} \Rightarrow \text{no} + \text{o} + \text{n2}$
 1 1
 1.0D-12 0.0D+00 0.0D+00
 R196
 $\text{n2}^* + \text{n2o} \Rightarrow 2\text{n2} + \text{o}$
 1 1
 8.0D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R197
 $\text{n2}^* + \text{n2o} \Rightarrow \text{n2} + \text{n} + \text{no}$
 1 1
 8.0D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R198
 $\text{n4}^+ + \text{o2}^- \Rightarrow 2\text{n2} + \text{o2}$
 1 1
 1.0D-07 0.0D+00 0.0D+00
 R199
 $\text{n4}^+ + \text{o}^- \Rightarrow 2\text{n2} + \text{o}$
 1 1
 1.0D-07 0.0D+00 0.0D+00
 R200
 $2\text{n} + \text{n2} \Rightarrow 2\text{n2}$
 1 1
 8.3D-34 0.0D+00 -500.0D+00
 R201
 $2\text{n} + \text{o2} \Rightarrow \text{n2} + \text{o2}$
 1 1
 1.8D-33 0.0D+00 -435.0D+00
 R202
 $2\text{o} + \text{n2} \Rightarrow \text{o2} + \text{n2}$
 1 1
 2.8D-34 0.0D+00 -720.0D+00
 R203
 $2\text{o} + \text{o2} \Rightarrow 2\text{o2}$
 1 1
 4.15D-32 -0.41D+00 0.0D+00
 R204
 $\text{o} + \text{hn} \Rightarrow \text{no} + \text{h}$
 1 1
 6.6D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R205

R401
 $\text{ch3o2} + \text{ho} \Rightarrow \text{ch4o} + \text{o2}$
 1 1
 1.00D-10 0.0D+00 0.0D+00 !
 R402
 $2\text{ch3o2} \Rightarrow 2\text{ch3oi2} + \text{o2}$
 1 1
 7.40D-13 0.0D+00 520.0D+00 !
 R403
 $2\text{ch3o2} \Rightarrow \text{ch2o} + \text{ch4o} + \text{o2}$
 1 1
 2.40D-13 0.0D+00 0.0D+00 !
 R404
 $\text{ch3oi2} + \text{o} \Rightarrow \text{ch3} + \text{o2}$
 1 1
 2.51D-11 0.0D+00 0.0D+00 !
 R405
 $\text{c2h2} + \text{o} \Rightarrow \text{ch2} + \text{co}$
 1 1
 2.07D-13 0.0D+00 0.0D+00 !
 R406
 $\text{c2h3oi2} + \text{o} \Rightarrow \text{co2} + \text{ch3}$
 1 1
 2.56D-10 0.0D+00 0.0D+00 !
 R407
 $\text{c2h3oi2} + \text{no2} \Rightarrow \text{co2} + \text{ch3} + \text{no}$
 1 1
 1.66D-12 0.0D+00 0.0D+00 !
 R408
 $\text{c2h3o3} + \text{no} \Rightarrow \text{co2} + \text{ch3} + \text{no2}$
 1 1
 2.01D-11 0.0D+00 0.0D+00 !
 R409
 $\text{co} + \text{o} \Rightarrow \text{co2}$
 1 1
 4.98D-16 0.0D+00 0.0D+00 !
 R410
 $\text{co} + \text{ho} \Rightarrow \text{co2} + \text{h}$
 1 1
 1.66D-13 0.0D+00 0.0D+00 !
 R411
 $\text{co} + \text{o}^* \Rightarrow \text{co} + \text{o}$
 1 1
 5.00D-11 0.0D+00 0.0D+00 !
 R412
 $\text{co} + \text{o}^* \Rightarrow \text{co2}$
 1 1

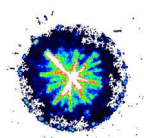
$\text{o} + \text{ho} \Rightarrow \text{o}_2 + \text{h}$
 1 1
 2.3D-11 0.0D+00 -110.0D+00
 R206
 $\text{o} + \text{ho}_2 \Rightarrow \text{o}_2 + \text{ho}$
 1 1
 2.7D-11 0.0D+00 -224.0D+00
 R207
 $\text{o} + \text{h}_2\text{o}_2 \Rightarrow \text{ho}_2 + \text{ho}$
 1 1
 1.4D-12 0.0D+00 2000.0D+00
 R208
 $\text{o} + \text{hno} \Rightarrow \text{no} + \text{ho}$
 1 1
 6.0D-11 0.0D+00 0.0D+00
 R209
 $\text{o} + \text{hno}_2 \Rightarrow \text{no}_2 + \text{ho}$
 1 1
 2.0D-11 0.0D+00 3000.0D+00
 R210
 $\text{n} + \text{hn} \Rightarrow \text{h} + \text{n}_2$
 1 1
 2.5D-11 0.0D+00 0.0D+00

8.00D-11 0.0D+00 0.0D+00 !
 R413
 $\text{co}_2 + \text{n} \Rightarrow \text{co} + \text{no}$
 1 1
 3.20D-13 0.0D+00 1709.0D+00 !
 R414
 $\text{co}_2 + \text{o}^* \Rightarrow \text{co} + \text{o}_2$
 1 1
 2.01D-10 0.0D+00 0.0D+00 !
 R415
 $\text{co}_2 + \text{n}^* \Rightarrow \text{co} + \text{no}$
 1 1
 3.60D-13 0.0D+00 0.0D+00 !
 R416
 $\text{c}_2\text{h}_2\text{o} + \text{o} \Rightarrow \text{ch}_2 + \text{co}_2$
 1 1
 3.80D-12 0.0D+00 680.0D+00 !
 R417
 $\text{e}^- + \text{c}_2\text{h}_2\text{o} \Rightarrow \text{e}^- + \text{ch}_2 + \text{co}$
 0 1
 r417.dat



Étude de l'oxydation de différents types d'hydrocarbures par des
procédés utilisant des techniques de décharges électriques non-
thermiques à pression atmosphérique :

Application à la problématique du démarrage à froid

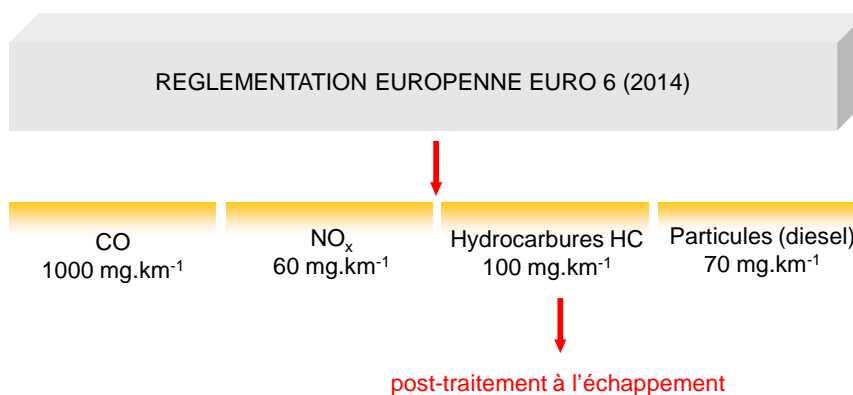


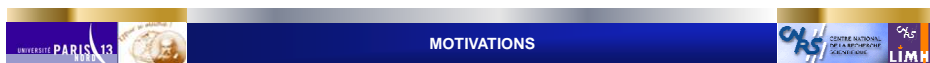
Michaël REDOLFI

Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions



Contexte réglementaire sur les émissions automobiles

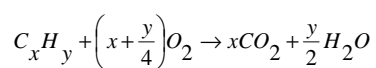
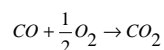




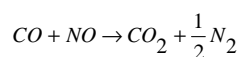
Etat de l'art sur les techniques actuelles

Le catalyseur trois voies (CTV)

→ Deux réactions d'oxydation (CO et HC)

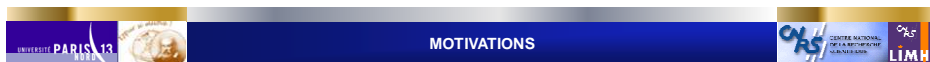


→ Une réaction de réduction

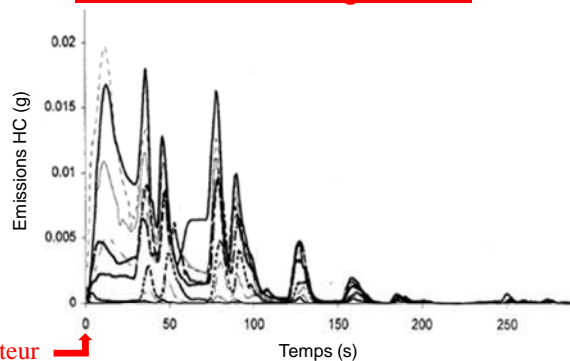


Gandhi H. S., Graham G. W. et McCabe R. W.. *Journal of Catalysis*. 216, 433-442 (2003)

- Température activation élevée (300 °C)
- Pas efficace lors du démarrage à froid du moteur



Contexte : démarrage à froid



Allumage moteur

Moteur froid les deux premières minutes

Emissions de HC supérieures aux normes

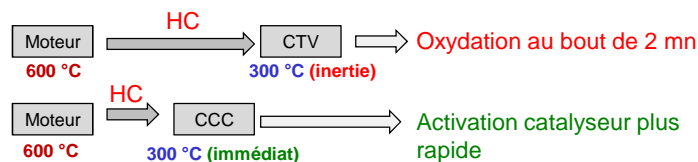
Trouver un procédé efficace dès la première seconde

Arnold T. E. et Sabate S.,
General Motors Powertrain Division Los Angeles Vehicle Emission Laboratory California Air Resources Board: 65 (1997)

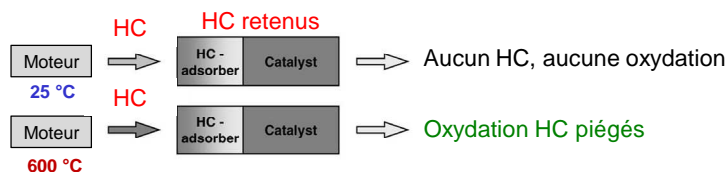


Développement de nouvelles technologies

Close Coupled Catalyst (CCC)



Adsorbants

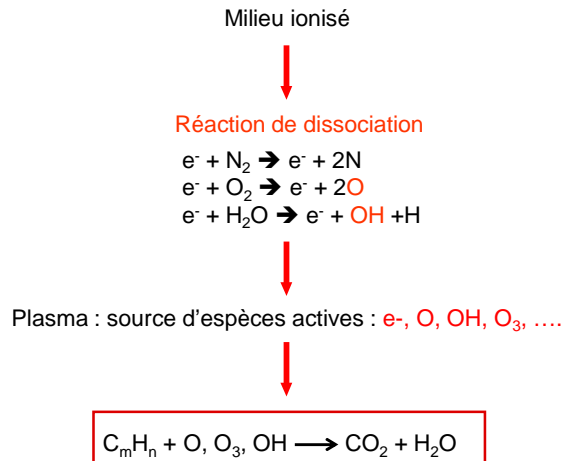


→ Hautes températures peuvent altérer les dispositifs catalytique et adsorbant

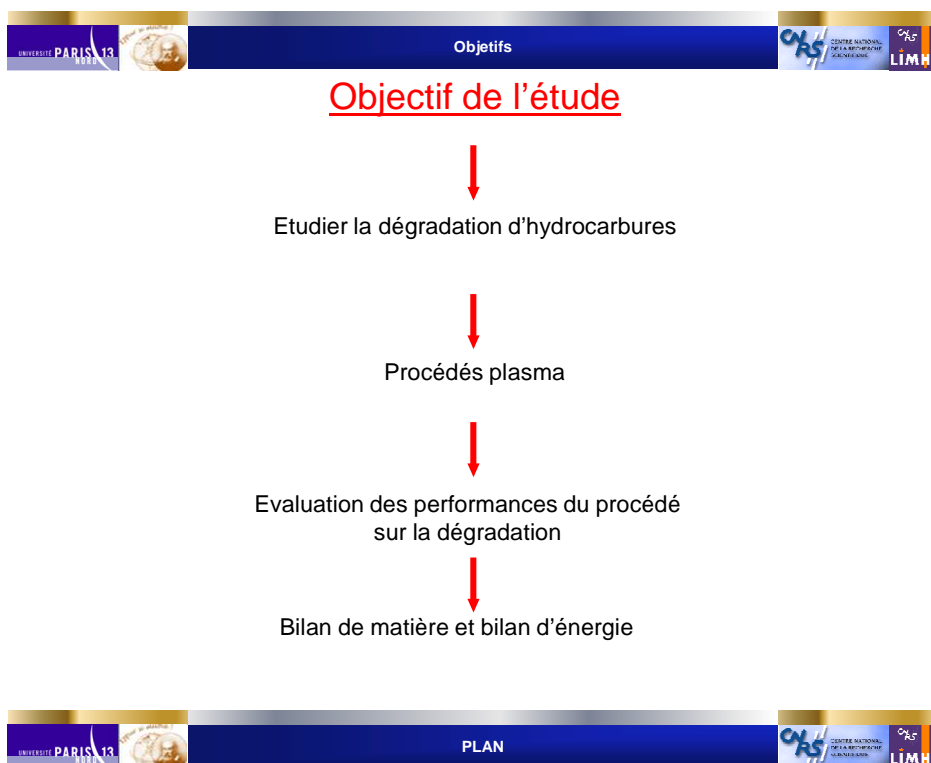
→ Procédés plasma



Plasma : milieu ionisé, source d'espèces réactives



→ Pas d'inertie, générations immédiates espèces oxydantes



- I. Choix d'un système de décharge et de HC modèle
- II. Étude expérimentale et numérique de la réactivité de l'acétylène dans les décharges couronnes pulsées
- III. Étude expérimentale du toluène et du naphtalène dans les décharges couronnes pulsées
- IV. Étude préliminaire sur l'association du procédé couronne pulsée / lit fixe pour la dégradation de C_2H_2
- V. Conclusions et perspectives

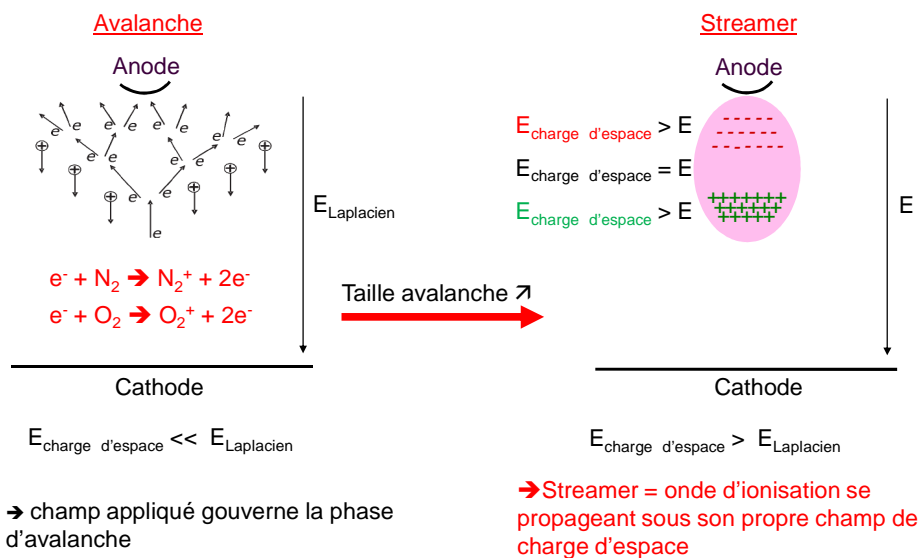


Système de décharge

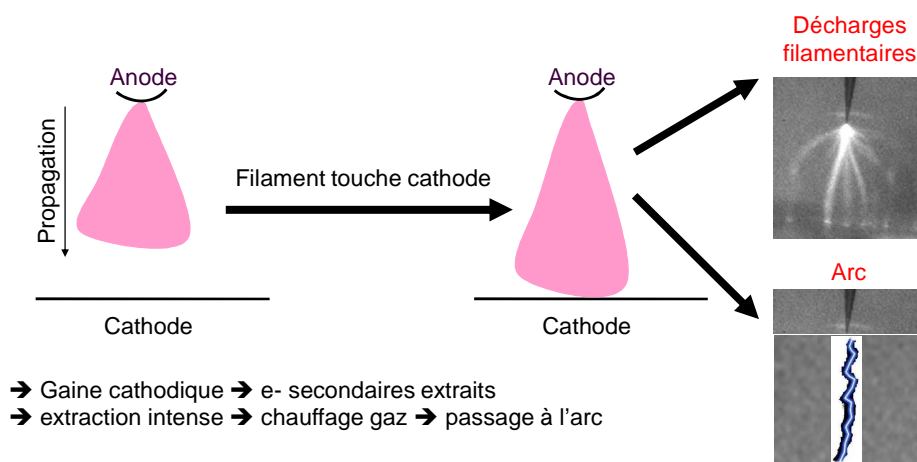
- Critère pratique : plasma à pression atmosphérique → contraintes automobiles
- Critère d'optimisation : plasma non thermique → production espèces actives
- Possibilités : Décharges couronne, Décharge à Barrière Diélectrique (DBD)...



Génération d'une décharge à la Patm : avalanche, streamer et arc



Génération d'une décharge à la Patm: avalanche, streamer et arc



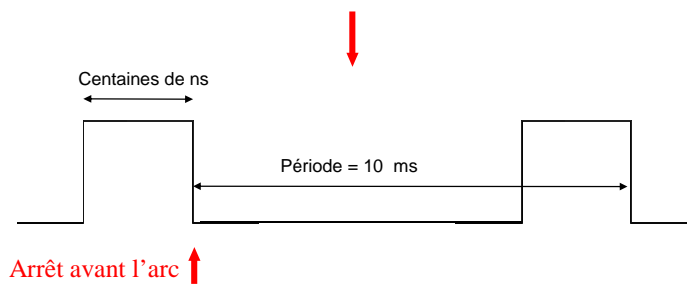
- Gaine cathodique → e⁻ secondaires extraits
- extraction intense → chauffage gaz → passage à l'arc

- Passage à l'arc : Phénomène en centaines de ns
- Inconvénient: orientation énergie thermique et non espèces actives

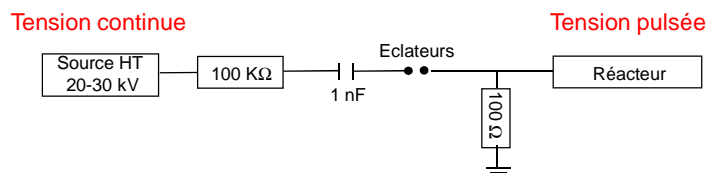
Eviter l'arc électrique

Deux possibilités pour éviter le passage à l'arc :

- Intercaler un diélectrique : évite extraction des e⁻ secondaires
 - DBD
- Plasma impulsionnel de courte durée < temps génération arc
 - Décharge couronne pulsée

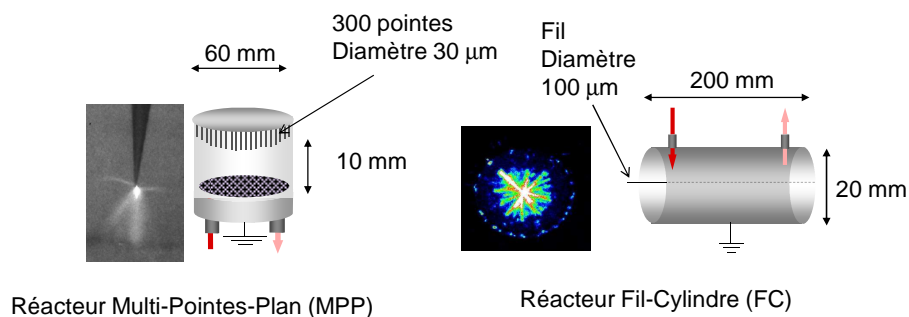


Génération des pulses dans la décharge couronne



→ Tension continue transformée en tension impulsionnelle

Types de décharges couronnes : Multi-Pointes-Plan et Fil-Cylindre

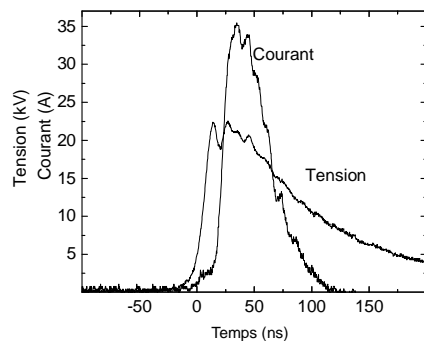


→ Électrodes dissymétriques

→ Anode à faible rayon de courbure



Pulse de tension et de courant



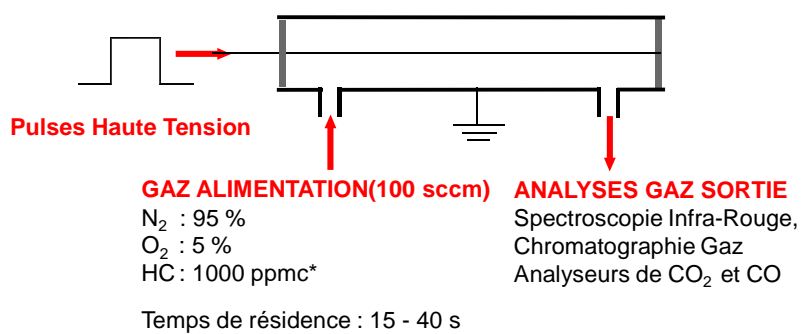
Paramètres	Valeurs
Tension	15-30 kV
Courant	20-100 A
Énergie par pulse	15-60 mJ
Temps de montée	20 ns
Durée du pulse	200 ns

$$E_{pulse} = \int (Tension \times Courant) dt$$

$$\text{Energie Spécifique (J/L)} = \frac{E_{pulse} \text{ (J)} \times F \text{ (s}^{-1}\text{)}}{\text{Débit (L/s)}}$$



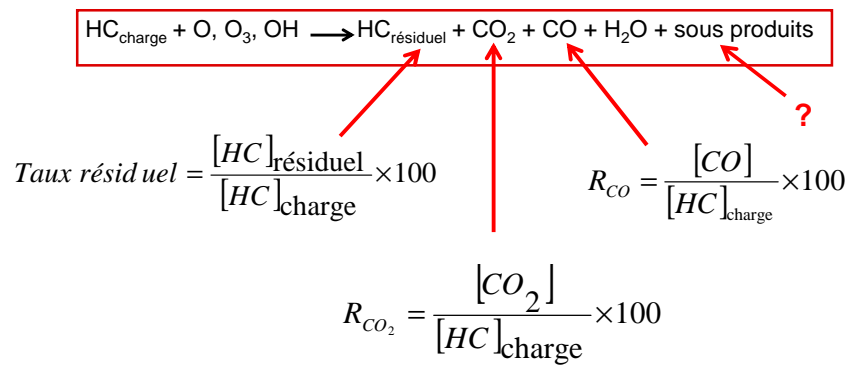
Conditions opératoires et analyse des effluents gazeux



*partie par million équivalent carbone

Evaluation des performances du procédé

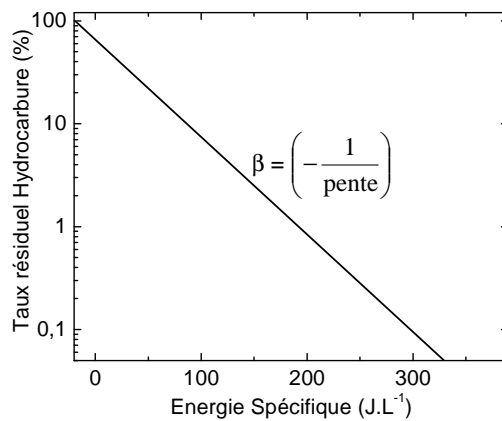
→ Bilan de matière



Evaluation des performances du procédé

→ Bilan énergétique

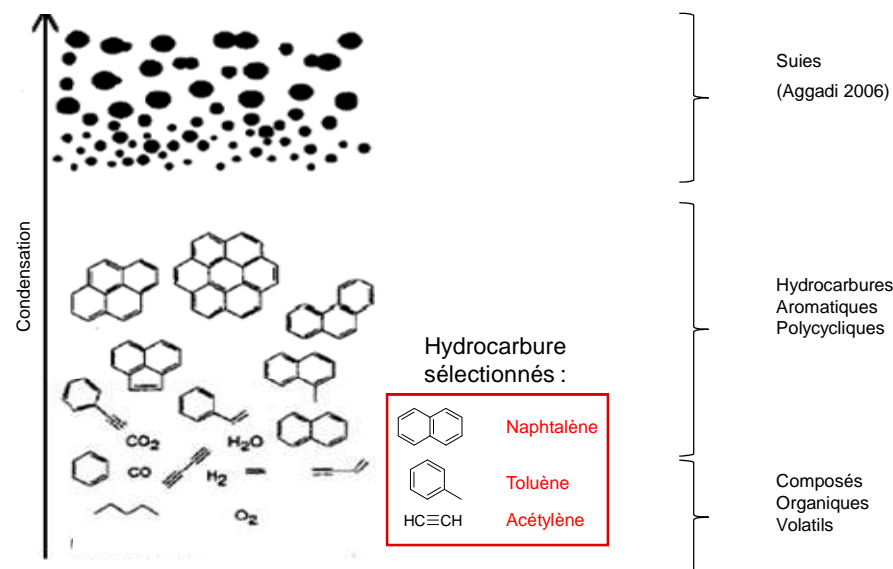
→ Coût énergétique d'élimination β d'un hydrocarbure



$$[\text{HC}] = [\text{HC}]_{\text{charge}} \exp\left(-\frac{E}{\beta}\right)$$

→ Variation exponentielle d'hydrocarbure résiduel vs énergie spécifique

Choix de HC à partir des précurseurs de suies



Choix de HC à partir de la liste des hydrocarbures à risque

1-Butène	n-Butane	n-Pentane	i-Hexane	m+p-Xylène
Éthane	i-Butane	i-Pentane	n-Heptane	o-Xylène
Éthylène	Isoprène	1-Pentène	n-Octane	1,2,4-Triméthylbenzène
Acétylène	trans-2-Butène	2-Pentène	i-Octane	1,2,3-Triméthylbenzène
Propane	cis-2-Butène	Éthylbenzène	Benzène	1,3,5-Triméthylbenzène
Propène	1,3-Butadiène	n-Hexane	Toluène	Formaldéhyde

Directive n° 2002/3/CE

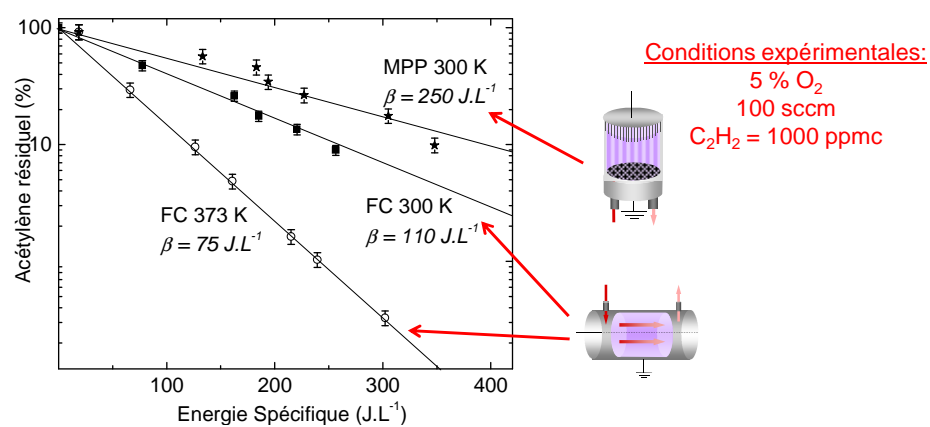
- Choix d'un hydrocarbure modèle léger : l'acétylène
- Choix d'un hydrocarbure modèle lourd : le toluène



II. Étude expérimentale et numérique de la réactivité de l'acétylène dans les décharges couronnes pulsées



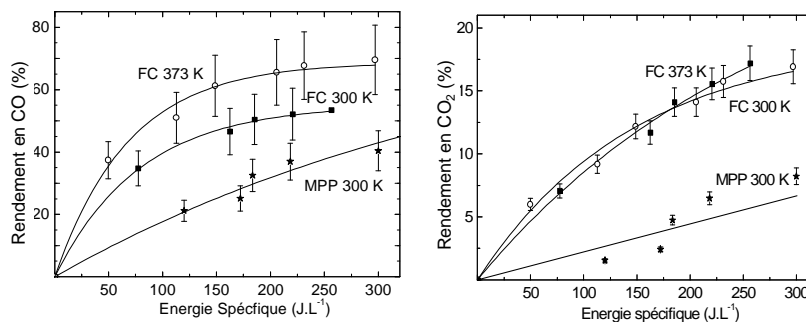
Influence énergie spécifique sur la décomposition de l'acétylène



→ Variation exponentielle de C₂H₂ résiduel vs énergie spécifique

→ Meilleure Configuration : Fil-Cylindre + effet température fort → β : 75 J.L⁻¹

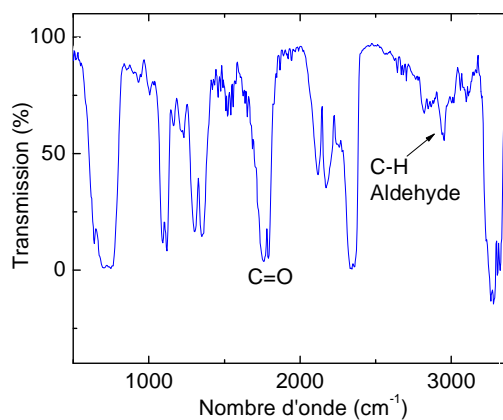
Influence énergie spécifique sur la sélectivité en CO et CO₂



→ Bilan en carbone : CO_x → 50 % à 90 % de l'acétylène converti

→ Défaut de carbone → caractérisation en ligne du gaz sortant de la cellule de décharge (FTIR)

Produits stables intermédiaires



→ Fonction aldéhyde (bande C-H) et carbonyle (bande C=O)

→ Canal cinétique impliquant des espèces intermédiaires carbonylées

→ Formaldéhyde (comparaison bibliothèque NIST)

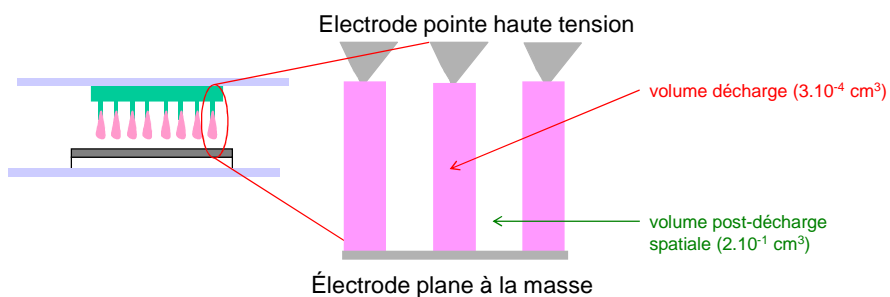


Interprétation des résultats expérimentaux : Étude cinétique



Présentation modèle : Cas de la configuration MPP 300 K

→ MPP : décharge bien étudiée (nombre de streamers, diamètre streamers...)

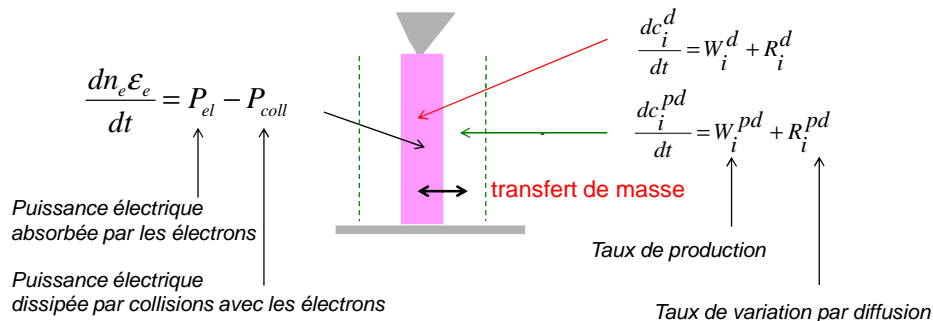


La cellule de décharge comprend deux sortes de régions :

- Filaments où les décharges ont lieu (**volume décharge**)
- la région à l'extérieur de ces décharges (**volume post-décharge spatiale**)



Dépôt d'énergie et calcul de concentration des espèces



Equation d'énergie électronique = équilibre entre :

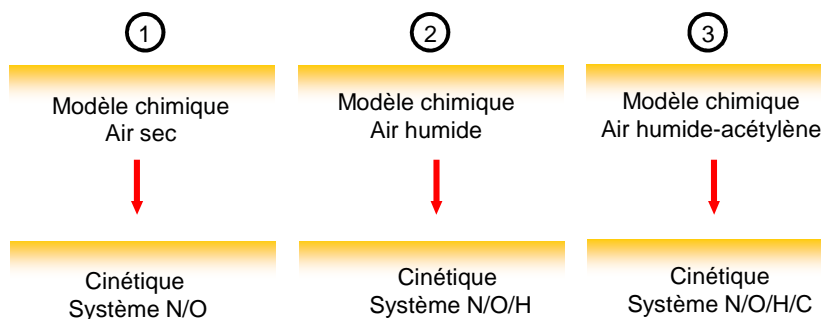
- énergie déposée uniformément et localement dans la décharge
- énergie consommée par des processus collisionnels

Modèle distingue ici deux zones :

- chimie dans le filament de décharge
 - chimie dans le volume entourant le filament
- + changement de composition dû au transfert de masse dans les deux régions



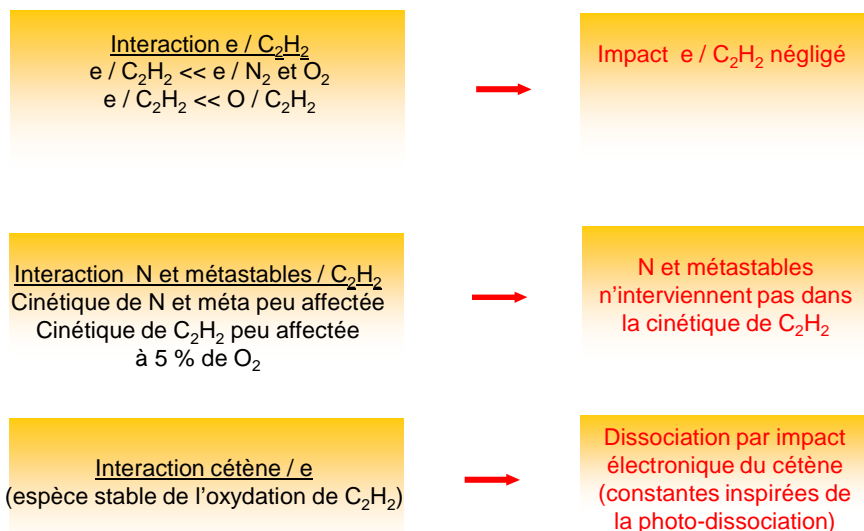
Modèle de cinétique chimique construit en trois étapes



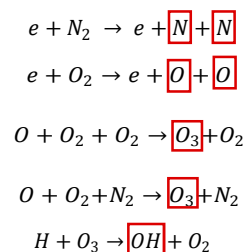
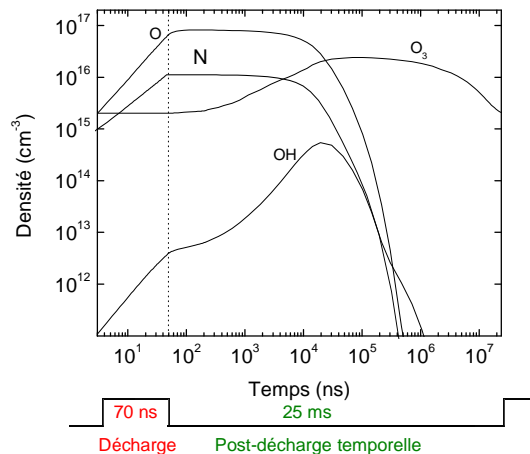
Modèle inclut:

90 espèces
400 réactions

Trois hypothèses



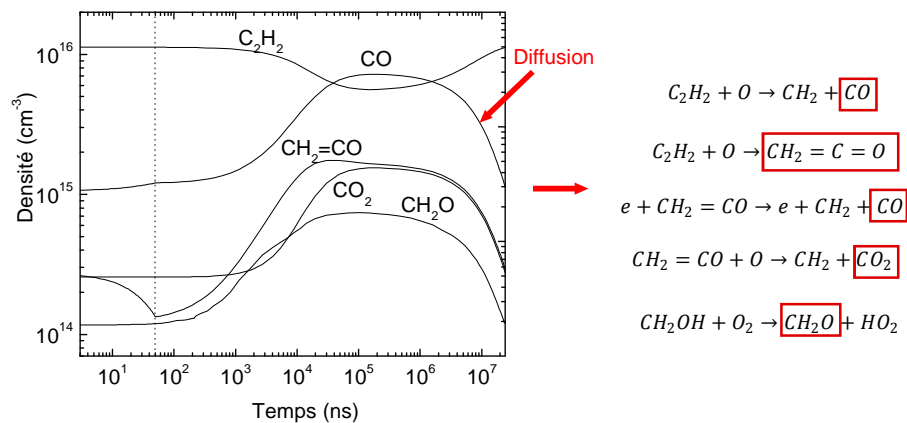
Évolution temporelle des concentrations des espèces actives dans le streamer à l'échelle d'une période



Espèces actives majoritaires :

→ N, O, O₃ (accumulation)

Évolution temporelle des concentrations de C_2H_2 et des produits majoritaires d'oxydation dans le streamer à l'échelle d'une période

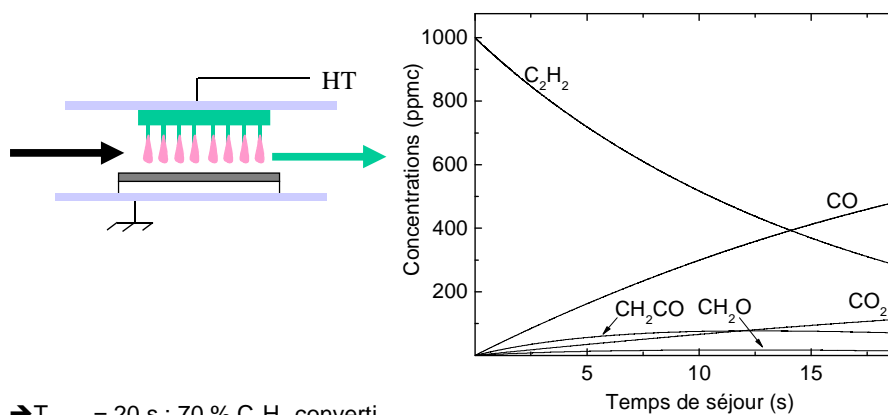


→ Oxydation de C_2H_2 par O en post-décharge *temporelle*

→ Production produits majoritaires en post-décharge *temporelle*

→ Phénomènes de diffusion avec la post-décharge *spatiale*

Composition moyenne du gaz en sortie de réacteur en fonction de son temps de séjour

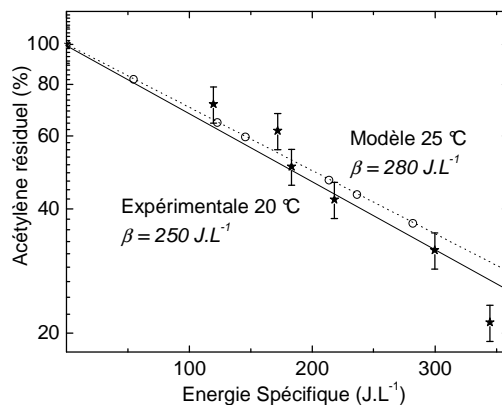


→ $T_{\text{séjour}} = 20 \text{ s}$: 70 % C_2H_2 converti

→ CO et CO_2 représentent 90% des produits de conversion de C_2H_2

→ 10 % de C_2H_2 converti sous forme de $CH_2=CO$ et de CH_2O

Comparaison calcul / mesure de la décomposition de C_2H_2

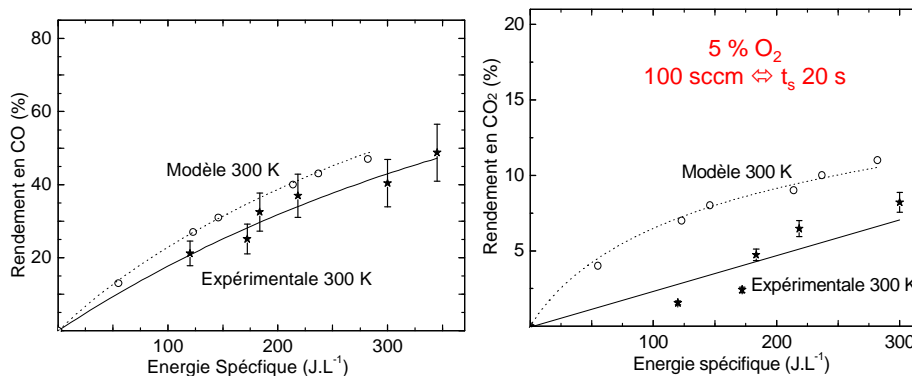


Conditions expérimentales:

5 % O_2
 100 sccm $\Leftrightarrow t_s$ 20 s

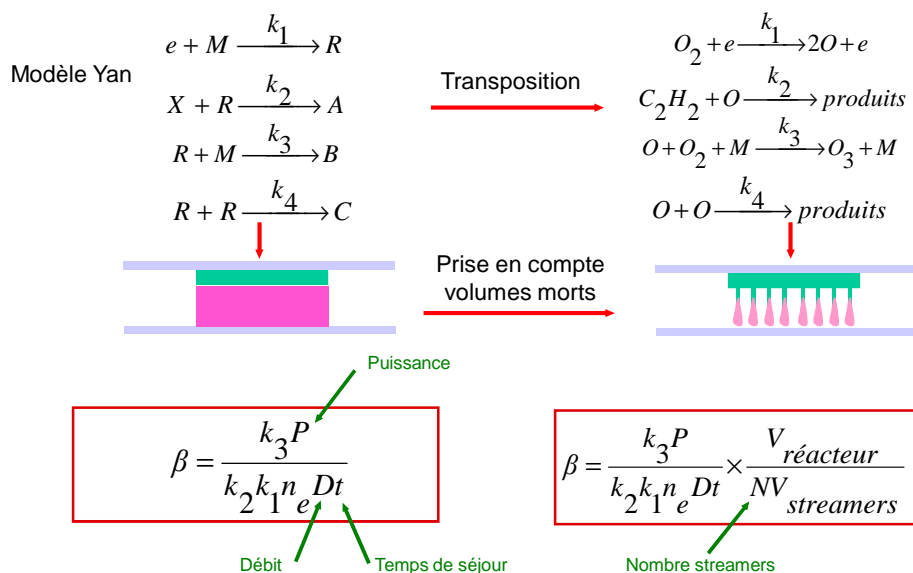
- Variation exponentielle du taux résiduel en fonction de l'énergie spécifique
- Variations calculées en accord avec les mesures expérimentales

Comparaison calcul / mesure de la sélectivité de CO et CO_2



- CO: bon accord entre calculs – mesures
- Différence appréciable observée pour CO_2 (autres canaux d'oxydation du cétène ?)

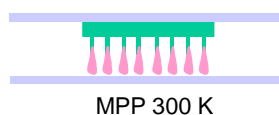
Interprétation des résultats par le modèle de Yan



Calcul du coût énergétique β par le modèle de Yan

$P, t_{\text{séjour}}, V_{\text{réacteur}}, V_{\text{streamers}}, N_{\text{streamers}}$: données expérimentales

n_e, k_1 : données provenant du modèle



$\beta_{\text{calculé Yan}} (\text{J.L}^{-1})$	270
$\beta_{\text{calculé modèle}} (\text{J.L}^{-1})$	280
$\beta_{\text{mesuré}} (\text{J.L}^{-1})$	250

→ Double accord : oxygène atomique semble être principale espèce d'oxydation

→ Hypothèses du modèle de Yan validé avec O dans le cas de C_2H_2



Calcul de β pour l'élimination de l'éthane et l'éthylène (FC 300 K)

Hypothèses

Voie principale d'oxydation de $C_xH_y \rightarrow O$
 Principale voie de consommation de $O \rightarrow$ formation de O_3



	Ethane	Ethylène
$\beta_{\text{calculé}} (J.L^{-1})$	7200	20
$\beta_{\text{mesuré}} (J.L^{-1})$	200	170

→ Disparités très importantes : hypothèses de Yan avec O non validées



- Ethane : Voie principale de dégradation par autre espèce : N_2^+ ?
- Ethylène : Oxygène atomique moins réactif. Réaction d'équilibre ?



Conclusions sur la dégradation de l'acétylène

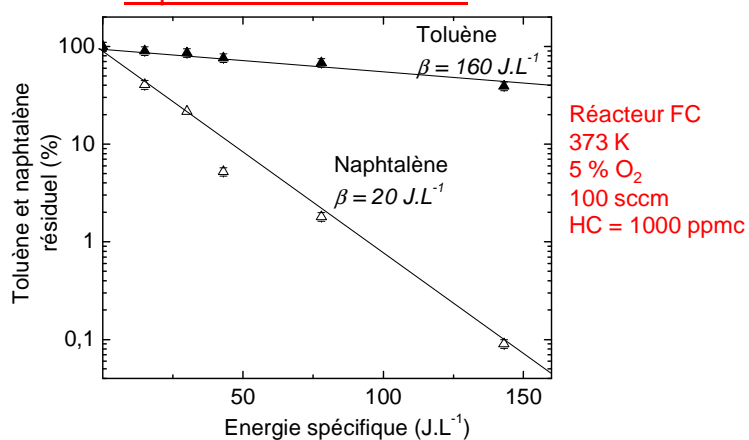
- Oxydation C_2H_2 conduit à la formation de CO et CO_2 (90 %) et CH_2O
- Coût énergétique favorable : $75 J.L^{-1}$ (FC 373K)
- Étude cinétique permet l'interprétation des résultats expérimentaux
- O = semble être espèce principale d'oxydation de l'acétylène
- Éthylène et éthane : Présente un comportement différent



III. Étude expérimentale du toluène et du naphthalène dans les décharges couronnes pulsées



Influence de l'énergie spécifique sur la décomposition du naphthalène et du toluène



- Variation exponentielle du taux résiduel vs énergie spécifique
- Le coût énergétique d'élimination du toluène est 8 fois plus important ($160 / 20 J.L^{-1}$)



Calcul du coût énergétique β par le modèle de Yan

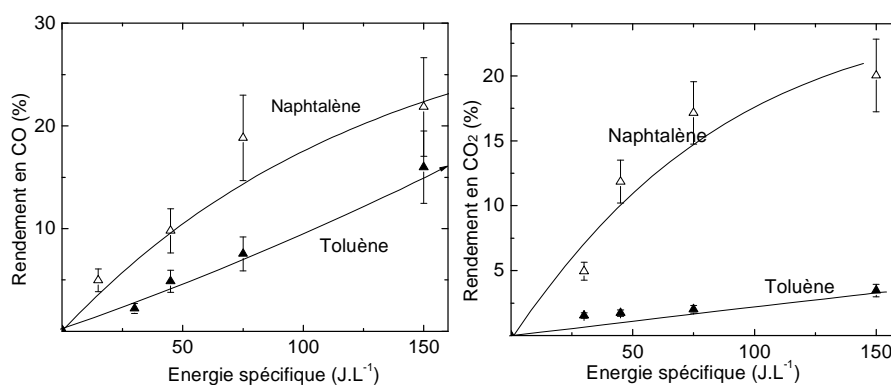
- Démarche similaire / acétylène
- Données littérature : réaction O avec toluène et naphthalène

	Naphtalène	Toluène
$\beta_{\text{calculé}} (\text{J.L}^{-1})$	15	120
$\beta_{\text{mesuré}} (\text{J.L}^{-1})$	20	160

- Modèle de Yan + O espèce active : qualitativement correct
- 25 % écart : autre espèce oxydante probable

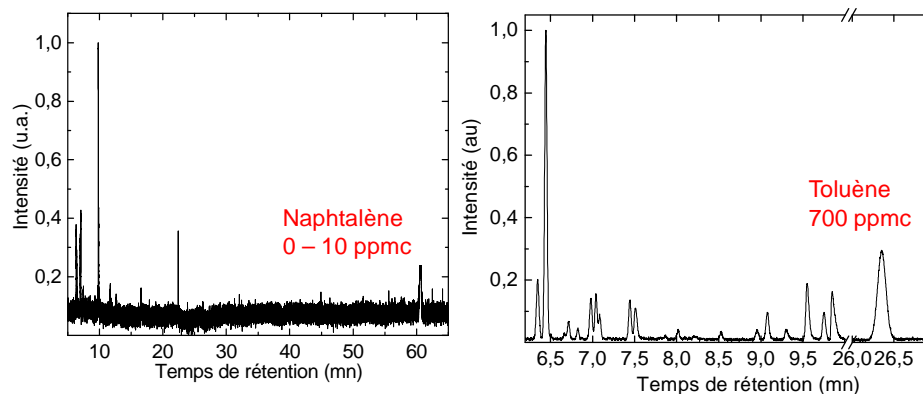


Influence de l'énergie spécifique sur la sélectivité en CO et CO₂



- Naphtalène : conversions en CO₂ et CO égales
- Toluène : Sélectivité en CO plus importante
- Défaut carbone : analyses CPG

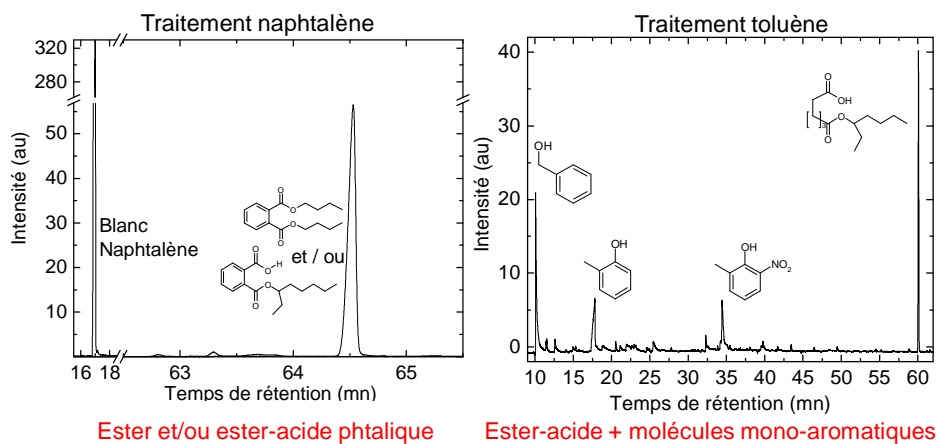
Analyse du gaz de sortie par chromatographie phase gazeuse



→ Naphtalène : faibles concentrations de composés volatils

→ Toluène : plusieurs composés détectés

Analyse du dépôt par GCMS



→ Formation de phtalates

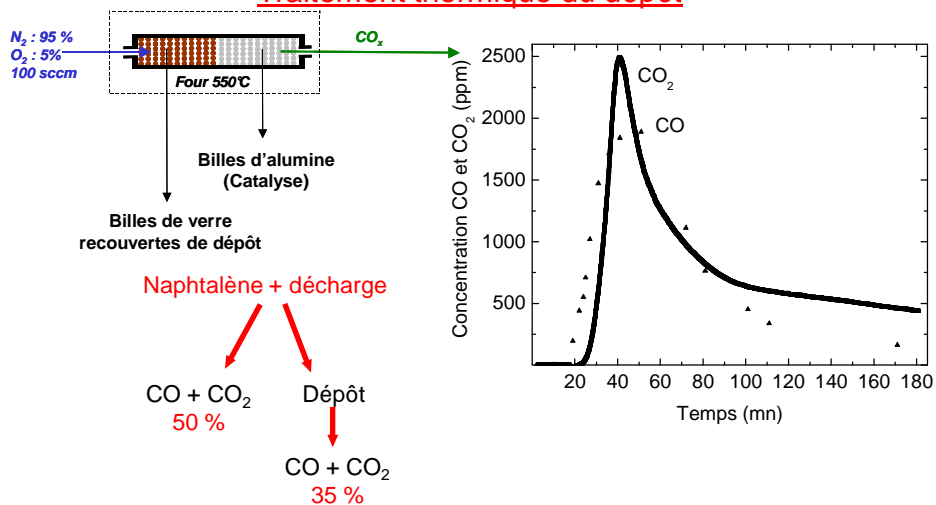


Schéma d'oxydation du naphthalène

- Point de vue procédé : dépôt n'est pas un obstacle
- Utilisation de la cellule de décharge comme « précipitateur » de polluant
- Oxydation thermique lorsque le moteur est chaud
- Réacteur en acier plus stable à chaud / adsorbants



Traitement thermique du dépôt



- Possibilité d'oxyder thermiquement le dépôt en CO et CO_2
- Bilan carbone bouclé à 85 %



Amélioration du coût énergétique

→ Décharge couronne efficace pour la décomposition de hydrocarbures

	β Fil-Cylindre (J/L)
Toluène 373 K	160
Acétylène 373 K	75
Naphtalène 373 K	20
Objectifs des industriels 300 K	20

→ Coût énergétique très élevé pour les décharges couronnes

→ Association d'un lit fixe de matériau avec la décharge pour améliorer β



IV. Étude préliminaire sur l'association du procédé couronne pulsée / lit fixe pour la dégradation de C_2H_2



Intérêt du lit fixe

Pourquoi un lit fixe ?

- Au départ : Effet de synergie plasma-catalyseur, augmenter le champ électrique...
- Ensuite : Effets d'adsorption, temps de séjour des espèces

Premières études :

- Plasma-catalyse déNOx
- Oxydation de HC : Résultats disparates : Améliore oxydation, améliore sélectivité ou ne change rien

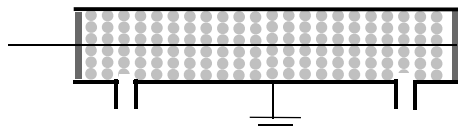
Objectif :

- Comparer la dégradation de C_2H_2 obtenue avec un certain nombre de matériaux
- Comprendre l'interaction plasma-lit fixe et impact sur la dégradation de HC



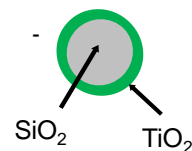
Matériaux utilisés comme lit fixe

Particules de 2 mm de diamètre

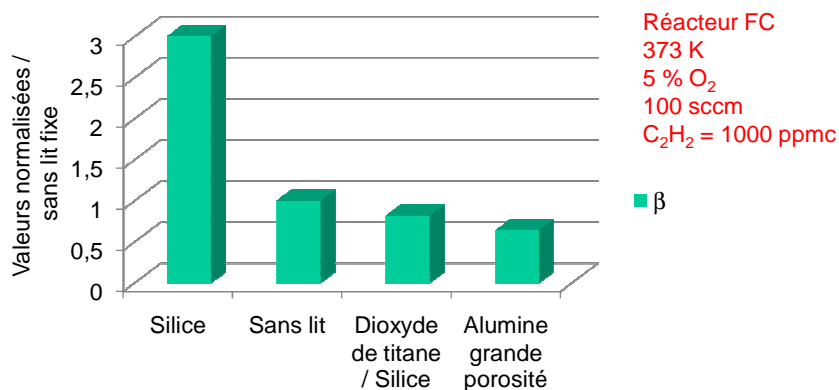


	Al ₂ O ₃ Haute Porosité	Al ₂ O ₃ Faible Porosité	SiO ₂	TiO ₂ déposé sur SiO ₂
Surface spécifique (cm ² /g)	200	20	-	-
Volume des pores(cm ³ /g)	0,6	0,1	-	-

→ Comparaison coût énergétique



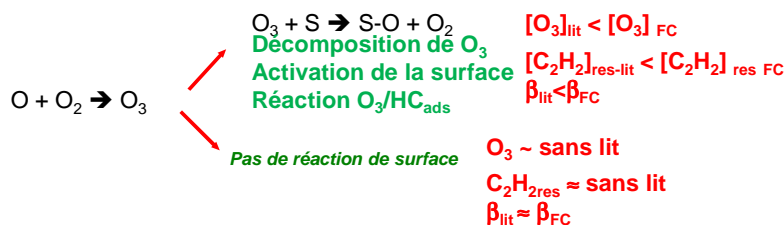
Influence matériaux sur le coût énergétique



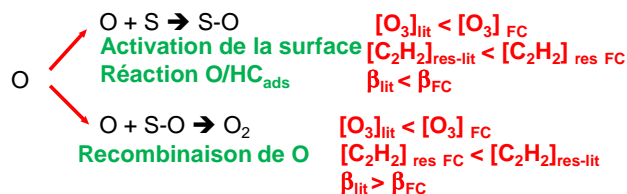
$$\rightarrow \beta \text{ SiO}_2 > \beta \text{ sans lit} > \beta \text{ TiO}_2/\text{SiO}_2 > \beta \text{ Al}_2\text{O}_3$$

Phénomènes physiques et chimiques en volume et en surface

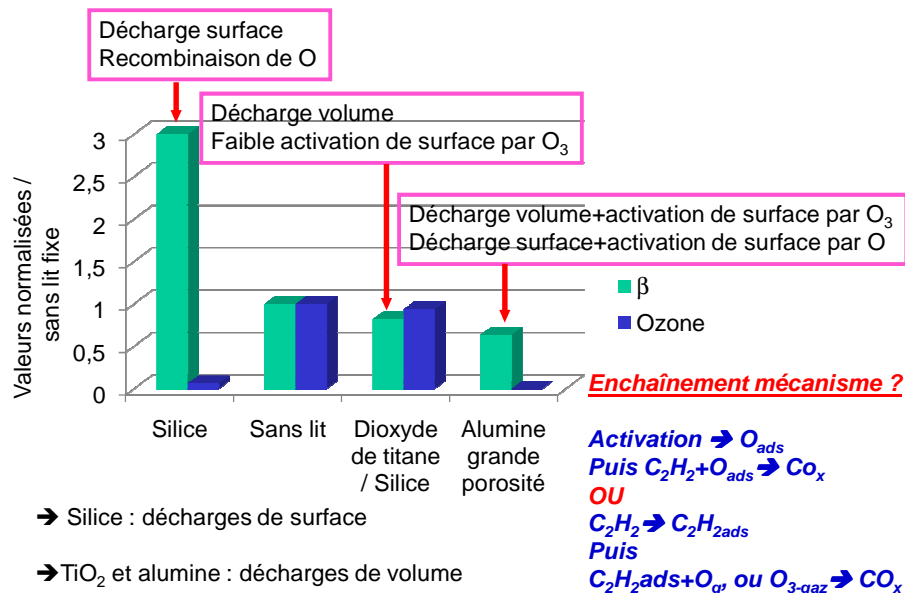
Décharges de volume



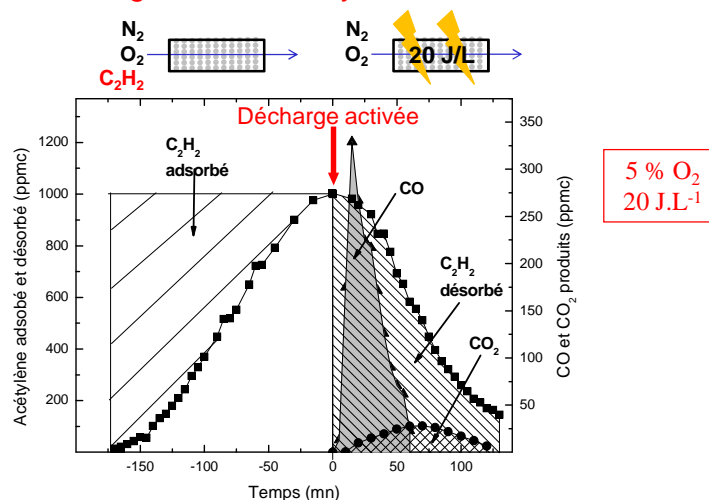
Décharges de surface



Influence matériaux sur la concentration en ozone



Action de la décharge sur de l'acétylène adsorbé sur l'alumine



→ 85 % acétylène désorbé, 15 % acétylène est oxydé

→ activation de surface suivie d'une réaction des HC avec les sites actifs de surface



V. Conclusions et perspectives



Conclusions et perspectives

Etude Acétylène

- Oxydation C_2H_2 conduit à la formation de CO et CO_2 majoritairement
- Coût énergétique FC avec un lit d'alumine à 300 K : 70 J.L^{-1}
- En phase gaz, dégradation de l'acétylène gouvernée par O
- Amélioration en lit fixe semble due à l'activation de surface
- Orienter l'étude vers l'élaboration de matériaux pouvant être activés sous plasma
- Nécessite de valider l'approche pour d'autres familles de HC (éthane, éthylène)



Conclusions

Etude Toluène et Naphtalène

- Configuration FC : dégradation à plus de 99 % du naphtalène et les deux-tiers du toluène
- HAP semblent plus facilement dégradables que les mono-aromatiques
- Produits de dégradation de ces hydrocarbures sont en majeure partie composés de CO, CO₂ et un dépôt constitué de différentes formes phtalates
- Application démarrage à froid :
 - Possibilité d'utiliser le réacteur comme précipitateur de polluant
 - Possibilité d'oxyder thermiquement le dépôt



Perspectives

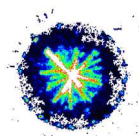
Etude association décharge / lit-fixe

- Etude de l'influence du matériaux sur la physique des décharges
 - Imagerie, spectroscopie...
- Etudier interaction matériau-plasma d'un point de vue chimique
 - Réactions de surface : adsorption, formations d'espèces actives, recombinaison...
- Etude haute pression : difficile
- Etude en basse pression : plus abordable, mais fidélité de transcription des phénomènes basse pression / haute pression



Étude de l'oxydation de différents types d'hydrocarbures par des
procédés utilisant des techniques de décharges électriques non-
thermiques à pression atmosphérique :

Application à la problématique du démarrage à froid



Michaël REDOLFI

Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions
